

**В. А. ЛЕБЕДЕВ
Д. А. РОГОЖНИКОВ**

МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

Учебное пособие



Министерство образования и науки РФ
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. А. Лебедев, Д. А. Рогожников

МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

Учебное пособие

*Рекомендовано методическим советом Института
материаловедения и металлургии УрФУ в качестве
образовательного ресурса
для бакалавров, магистров и аспирантов,
обучающихся по направлению
150400 «Металлургия»*

Екатеринбург
Издательство УМЦ УПИ

2015

УДК 669.295
ББК 34.33
Л33

Рецензенты:

В. Н. Некрасов, д-р хим. наук (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН);
кафедра металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ
(зав. кафедрой чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, С. С. Набойченко)

Лебедев, В. А.
Л33 Металлургия титана : учеб.пособие / В. А. Лебедев,
Д. А. Рогожников – Екатеринбург : Издательство УМЦ УПИ, 2015. –
194 с.

ISBN 978-5-8295-0406-9

Учебное пособие содержит критический обзор состояния и перспектив развития металлургии титана. Особое внимание уделено авторами новейшим электрохимическим и термическим технологиям получения титана, а также включены собственные разработки по анализу и совершенствованию этих методов с целью их интенсификации, получения более дешевого титана, в том числе в виде порошков для 3D-технологий. Авторы пособия рассмотрели новые подходы к комплексной безотходной технологии переработки ильменитов и титаномагнетитовых концентратов.

Работа является учебным пособием для студентов, бакалавров, магистров и аспирантов, обучающихся по направлению «Металлургия». Она также может быть полезна научным и инженерно-техническим работникам, работающим в области металлургии редких металлов.

**УДК 669.295
ББК 34.33**

ISBN 978-5-8295-0406-9 © В. А. Лебедев, Д. А. Рогожников, 2015
© УрФУ, 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Современная металлургия титана.....	7
1.1. История металлургии титана.....	7
1.2. Свойства титана и его химических соединений.....	8
1.3. Области применения титана.....	12
1.4. Титановые минералы, руды и рудные концентраты.....	17
1.5. Производство химических соединений титана.....	20
1.6. Выплавка титанового шлака из ильменита.....	23
1.7. Производство четыреххлористого титана.....	27
1.8. Способы производства титана.....	44
1.9. Рафинирование титана.....	61
1.10. Производство компактного титана.....	63
Глава 2. Новые металлотермические процессы.....	67
2.1. Магнийтермия в сжиженном слое частиц (TiRO-процесс).....	70
2.2. Струйная натриетермия (Armstrong-процесс).....	71
2.3. Газофазная натриетермия.....	74
2.4. Механохимический синтез титановых нанопорошков.....	77
2.5. Плазмохимия в металлургии титана.....	81
Глава 3. Новые электрохимические процессы.....	89
3.1. Метод QITP электрохимической выплавки титана.....	89
3.2. Использование плазмотрона в электролизе титанового шлака.....	96
3.3. FFC–Cambridge-процесс.....	97
3.4. Os-процесс.....	137
3.5. Okabe-процесс.....	138
3.6. Восстановление тетрахлорида титана кальцием, растворенным в расплаве CaCl_2	139
Глава 4. Субхлоридная металлургия титана.....	157
4.1. Термодинамика субхлоридной металлургии титана.....	158
4.3. Субхлориды алюминия.....	165
4.4. Термодинамика субхлоридного восстановления алюминия.....	166
Глава 5. Комплексная переработка титанового сырья.....	171
5.1. Универсальная технологическая схема экстракции титана из титановых концентратов.....	171
5.2. Особенности хлорной металлургии титаномagnetитов.....	176
5.3. Использование субхлоридов алюминия в селективной хлоридовозгонке оксидных минералов.....	179
Глава 6. 3D –технологии.....	183
6.1. Технологии лазерного аддитивного производства металлических изделий.....	184
6.2. Селективное лазерное спекание (SLS).....	186
6.3. Прямое лазерное спекание металлов (DMLS).....	186

6.4. Селективное лазерное плавление (SLM)	186
6.5. Электронно-лучевая плавка (ЭЛП)	187
6.6. Металлические порошки для аддитивных технологий	189
6.7. Изделия 3D-технологий	190
6.8. Развитие 3D-технологий на Урале	191
Литертура	193

ВВЕДЕНИЕ

Двадцать первый век Дмитрий Иванович Менделеев прозорливо назвал веком легких металлов. Их соединения составляют основу 16-километрового поверхностного слоя нашей планеты.

Производство алюминия – основы авиа-, авто-, судостроения, электроснабжения и строительства – в 2015 г. объем производства приближается к 50 млн т, что в объемном выражении эквивалентно 120 млн т железа, и увеличивается ежегодно на 8–9 %.

Магний является основой сплавов для авиации и космоса, восстановителем редких металлов, становится металлом-миллиоником.

Титан стал одним из наиболее молодых конструкционных материалов, нашедших широкое применение в технике. «Металл века», «Металл космической эры» – так называли титан его создатели, так называют его наши современники. Нет ни одного другого металла, производство которого получило бы в последнее время столь бурное развитие. Такой большой интерес к титану объясняется уникальным сочетанием в нем физико-механических свойств и значительными запасами в земной коре.

Более высокая по сравнению с другими промышленными металлами удельная прочность, жаропрочность и выносливость при температурах до 500–600°C, высокая вязкость разрушения (до 350–450 кгс/см), нехладноломкость при минусовых температурах вплоть до температуры жидкого гелия, немагнитность, малые тепловые деформации из-за низкого коэффициента линейного расширения и небольшого объемного эффекта при фазовых превращениях, исключительная коррозионная стойкость в морской воде и многих химически активных средах, высокая коррозионно-механическая прочность и эрозионно-кавитационная стойкость – вот неполный перечень достоинств, которыми природа щедро наградила титан и благодаря которым он привлекает внимание создателей авиационно-космической техники, судостроения, химического машиностроения и многих других областей. «С каждым годом открывают все новые области применения этого обладающего прекрасными свойствами металла», – писал академик И. П. Бардин, которому от Академии наук СССР было поручено возглавить процесс создания титана в нашей стране. «Можно не сомневаться в том, что в ближайшем будущем титан станет одним из наиболее широко применяемых в технике металлов...».

Наряду со многими выдающимися свойствами титан удовлетворяет основным критериям технологичности. Он имеет достаточно высокую жидкотекучесть и пластичность, удовлетворительно обрабатывается резанием, хорошо сваривается. Это предопределяет возможность изготовления из титана и сплавов на его основе слитков, фасонного литья, всех необходимых

промышленности деформированных полуфабрикатов и последующего получения из них всевозможных деталей, узлов и агрегатов.

По содержанию в земной коре (около 0,6 %) титан уступает лишь алюминию, железу и магнию, он входит в состав более чем 70 минералов. Значительные запасы титана позволяют использовать его во всех областях техники, где он обеспечивает существенный технический прогресс и высокую экономическую эффективность.

Широкому использованию титана в современной технике препятствует высокая себестоимость металла, обусловленная многостадийностью и периодичностью применяемого в промышленности процесса Кролла.

В настоящем курсе выполнен критический обзор состояния современной металлургии титана. Особое внимание уделено новейшим электрохимическим и термическим разработкам получения титана и его сплавов из хлоридного и оксидного сырья, в том числе в виде порошков для 3D-технологий, комплексной переработке ильменитовых и титаномагнетитовых концентратов.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

1.1. ИСТОРИЯ МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА

В 1789 г. английский ученый В. Мак-Грегор, изучая химический состав магнитного песка из поселка Менакан, нашел новую землю, названную им менакановой. В 1795 г. М. Клапрот в минерале рутиле открыл неизвестный до тех пор металл, который он назвал титаном, а два года спустя он же доказал тождество рутила и менакановой земли. В 1822 г. В. Волластон, изучая похожие на металл кристаллы доменных шлаков, заключил, что они представляют собой якобы чистый титан. И. Берцелиус в 1825 г. получил загрязненный примесями металлический титан, восстанавливая калием фтортитанат калия K_2TiF_6 . Свойства его отличались от свойств титана, полученного В. Волластоном, что объясняли некристаллическим строением титана, полученного И. Берцелиусом. Лишь в 1849 г. Ф. Вёлер при сжигании кристаллов из доменных печей в струе хлора показал, что «титан» В. Волластона на самом деле представляет собой соединение Ti_5CN_4 [1].

Описывая соединения титана, Д. И. Менделеев в изданном в 1906 г. последнем прижизненном издании «Основ химии» о самом металле говорил лишь несколько слов: серый порошок плотностью $3,65 \text{ г/см}^3$.

Л. Нильсон и О. Петерсон в 1887 г. применили натрий для восстановления четыреххлористого титана в стальной бомбе. Они получили титан чистотой около 95 %.

В 1910 г. М. Хантер получил относительно чистый и пластичный титан (99,7–99,8 % Ti), также восстанавливая четыреххлористый титан натрием в стальной бомбе. По его наблюдению реакция восстановления протекает мгновенно, подобно взрыву, и сопровождается развитием больших давлений. М. Билли в 1921 г. опубликовал результаты опытов по восстановлению четыреххлористого титана гидридом натрия при давлениях, близких к атмосферному.

В 1925 г. Аркель и де Бур, применив разработанный ими метод термической диссоциации йодида титана, получили из восстановленного натрием титана небольшие количества металла, свободного от неметаллических примесей. В течение последующих 15 лет в Голландии была проведена серия исследований физических и механических свойств титана высокой чистоты. Выяснилось, что металлический титан может быть ценным конструкционным материалом, если его получать экономичным промышленным методом. Однако еще в 1948 г. титан характеризовали как хрупкий металл, применяемый преимущественно для легирования и раскисления стали.

Во время Второй мировой войны в Германии фирма Дегусса получала титан натриетермическим способом в стальных реакторах, снабженных

мешалками. Титан имел невысокую чистоту – около 98 %. Основными примесями были кислород и железо.

Основы широко используемого в настоящее время магниетермического способа получения титана были опубликованы В. Кроллом в 1940 г. Работы по доведению процесса до промышленных масштабов проводились Горным бюро США начиная с 1945 г. Первые 3 т титановой губки в США были получены этим методом в 1948 г., слитки титана – в 1952 г.

Титан обладает ценным сочетанием высоких механических свойств и сравнительно небольшой плотностью ($4,5 \text{ г/см}^3$). Сплавы титана отличаются термостойкостью и особенно высокой удельной прочностью (отношение прочности к плотности) при температурах до $340\text{--}450^\circ\text{C}$, а новые сплавы – до 600°C . Разрабатываются сплавы, стойкие при более высоких температурах ($700\text{--}800^\circ\text{C}$). Эти качества обусловили возможность применения титана как конструкционного материала в реактивной авиации сначала для газотурбинных и реактивных двигателей, а затем и для конструкций самолетов, а также в ракетной технике.

1.2. СВОЙСТВА ТИТАНА И ЕГО ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Титан – элемент IV побочной группы периодической системы. По внешнему виду он напоминает сталь. Чистый металл ковкий и хорошо поддается механической обработке давлением.

Физические свойства титана приведены в табл. 1.1, механические – в табл. 1.2.

Таблица 1.1

Физические свойства титана [1]

Свойства титана	Значение
Атомная масса	47,9
Атомная масса стабильных изотопов	46, 47, 48, 49, 50
Атомный радиус (по рентгеноструктурным изменениям), км	0,145
Атомный объем (по рентгеноструктурным изменениям), $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{атом})$	$10,8 \cdot 10^{-3}$
Валентные электроны:	
4s	2
3s	2
Размеры кристаллической решетки α -титана, нм:	
a	0,4679
c	0,2951
Размеры кристаллической решетки β -титана (900°C), нм	0,3306
Температура фазового превращения α -титан \rightarrow β -титан, $^\circ\text{C}$	882,5
Теплота фазового превращения α -титан \rightarrow β -титан, кДж/моль	3,47
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	1668 ± 5

Продолжение таблицы 1.1

Свойства титана	Значение
Теплота плавления, кДж/моль	18,8
Температура кипения, °С	3177
Теплота испарения, кДж/моль	420,7
Удельная энтропия (при 298 К), Дж/(моль·К)	30,5
Теплопроводность (при 293–298 К), Вт/(м·К)	22,08
Удельная теплоемкость (при 288 К), кДж/(кг·К)	0,515
Коэффициент удельного теплового расширения, 1/К	$7,35 \cdot 10^{-6}$
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Температура перехода к сверхпроводимости, К	<0,5
Магнитная восприимчивость (выше 200 К)	Парамагнитен
Постоянная Холла (α-титан)	$(+1,82 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$
Плотность, г/см ³ : При 25°С α-титана при 870°С β-титана при 900°С в расплавленном состоянии (при температуре начала кристаллизации)	4,505 4,35 4,32 4,11
Модуль упругости (при 293 К), нПа	$(1 \div 1,45) \cdot 10^2$

Таблица 1.2

Механические свойства титана и его сплавов

Способ получения	δв, МПа	δ, %
Магнитоэнергетический	440–590	20–35
Электролиз	230	55
Йодидный	245	82
BT 1-00	294–441	25
BT 1-0	392–530	20
14BT-23	до 1200	14

Физические и особенно механические свойства титана сильно зависят от чистоты металла. Характерное свойство металла – способность растворять кислород, водород, азот и углерод. Примеси этих элементов делают титан хрупким.

На воздухе металл устойчив. При нагревании до 400–600°С он покрывается оксидной пленкой, затрудняющей дальнейшее окисление. При более высокой температуре одновременно с увеличением скорости окисления наблюдается растворение кислорода, что сильно понижает пластичность металла.

Активное поглощение водорода титаном наблюдается при 300–400°С с образованием твердых растворов и гидридов. В отличие от кислорода и азота водород можно удалить из титана нагреванием в вакууме при 800–1000°С. Выше 800–900°С металл быстро поглощает азот и активно взаимодействует с углеродосодержащими газами. С азотом и углеродом он образует твердые и тугоплавкие соединения – нитриды и карбиды.

Титан при повышенных температурах реагирует с серой и сероводородом с образованием дисульфидов. С галогенами металл взаимодействует при 100–200°С с образованием низкокипящих или легковозгоняющихся хлоридов, фторидов, иодидов.

По коррозионной стойкости титан близок к хромоникелевой быстрорежущей стали. Металл не корродирует в холодной и кипящей воде, практически стоек в азотной кислоте любой концентрации на холоду и при нагревании, растворяется в плавиковой кислоте. Коррозию в HCl можно сильно снизить добавлением окислителей (HNO₃, KMnO₄, солей меди). Важное значение имеет коррозионная стойкость титана в морской воде. Химический состав титановой губки и твердость по Бринеллю приведен в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Химический состав титановой губки и твердость по Бринеллю [2]

Марка	Содержание примесей, %, не более							НВ (10/1600/30), не более
	Fe	Si	Ni	C	Cl	N	O	
СССР (ГОСТ 17746–72)								
ТГ–90	0,06	0,01	0,05	0,02	0,08	0,02	0,04	90
ТГ–100	0,07	0,02	0,05	0,02	0,08	0,02	0,04	100
ТГ–110	0,09	0,03	0,05	0,03	0,08	0,02	0,05	110
ТГ–120	0,11	0,03	0,05	0,04	0,08	0,03	0,06	120
ТГ–130	0,13	0,04	0,05	0,04	0,10	0,03	0,08	130
ТГ–150	0,20	0,04	0,05	0,05	0,12	0,04	0,10	150
ТГ–ТВ	2,00	–	–	0,15	0,30	0,30	–	–
США								
MD	0,12	0,04	–	0,020	0,12	0,015	0,10	120
ML	0,10	0,04	–	0,025	0,20	0,015	0,10	120
SL	0,05	0,04	–	0,020	0,20	0,010	0,10	120
105	0,10	0,03	–	0,03	0,10	0,02	–	105
120	0,20	0,03	–	0,03	0,12	0,02	–	120
160	0,35	0,04	–	0,05	0,15	0,02	–	160

Примечание.

MD – губка, полученная магнийтепмическим способом с вакуумной сепарацией;

ML – губка, полученная магнийтепмическим способом с выщелачиванием;

SL – губка, полученная натрийтепмическим способом с выщелачиванием (содержание Na не более 0,19 %.)

Взаимодействие титана с элементами периодической системы представлено на рис. 1.1.

не на фото 171

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	0	
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc			V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U													

I
 II
 III
 IV

Рис. 1.1. Взаимодействие титана с элементами периодической системы:
 I – элементы, образующие непрерывные твердые растворы, II – элементы, образующие интерметаллические соединения, III – элементы, образующие химический элемент, IV – элементы, не взаимодействующие с титаном

1.3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИТАНА

Титан и титановые сплавы находят основное применение в военной сфере промышленности, особенно в авиации и ракетной технике, где большое значение имеет уменьшение веса. Специальная область их применения – от цистерн с жидким кислородом для ракетного топлива до деталей компрессоров ракетных двигателей, работающих в интервале температур от -196°C до $+482^{\circ}\text{C}$. В указанном температурном интервале работает множество деталей самолетов, таких как обшивка, турбины реактивных двигателей, крепления, лонжероны и другие детали фюзеляжа. При выборе титанового сплава для изготовления специальных деталей исходят из величины отношения прочности к весу и из свойств этого сплава в условиях эксплуатации.

Хотя большая прочность и малый удельный вес титановых сплавов являются их основными качествами, некоторые области применения требуют наличия таких свойств, которыми обладает только чистый титан. Так, титан применяется с целью предотвращения растрескивания деталей в некоторых типах самолетов. Растрескивание в титане происходит с гораздо меньшей скоростью, нежели в других металлах, и поэтому он как более надежный применяется в местах, особо подверженных трещинообразованию.

Вследствие плохой теплопроводности еще одной областью применения титана являются противопожарные перегородки.

Использование титана для невоенных целей основывается на его высокой коррозионной устойчивости, и хотя объем его потребления в этой области остается незначительным по сравнению с военной, спрос на него в качестве устойчивого к коррозии материала непрерывно увеличивается. Насосы, фильтровальные ткани, трубы теплообменников и вентили промышленного оборудования часто подвергаются воздействию влажных хлоридов и растворов гипохлоритов. Титан обладает превосходной устойчивостью против воздействия влажного хлора. Устойчивость титана против окисляющего воздействия кислот позволяет применять его для изготовления теплообменников, работающих в присутствии 35–60 процентной азотной кислоты. Однако он не пригоден для работы в дымящей азотной кислоте. Из титана изготавливают элементы ванн для анодирования, поскольку он не взаимодействует с электролитом.

Превосходная стойкость в морской воде позволяет широко применять титан в элементах конструкций морских судов. Он служит для изготовления валов гребных винтов, распорок, подшипников, кран-балок, оснастки и ряда других деталей, подвергающихся воздействию морской воды. Небольшой, но очень важной областью применения титана является катодная защита обшивки кораблей: покрытый платиной титановый анод обеспечивает катодную защиту против коррозии в морской воде.

Ниже показаны примеры специальных приложений титана, которые иллюстрируют его потребительские свойства.

Силовые газовые турбины – титановые сплавы используются для изготовления турбин благодаря его исключительной стойкости вплоть до температур 600°C.

Насосы, трубы, теплообменники, химические реакторы – эксплуатируют исключительные антикоррозионные характеристики титана, а также его способность работать в широком диапазоне температур вплоть до криогенных.

Стойки, тяги, пружины, клапаны для спортивных и гоночных машин – титан используется благодаря его низкой плотности для снижения веса машин и их инерции. Титан имеет модуль упругости, в половину меньший, чем у стали, что делает его перспективным заменителем стали в наиболее ответственных узлах автомобилей, мотоциклов, велосипедов и других спортивных механизмов.

Броня – высокопрочный титан низкой стоимости является заменой сталей в некоторых военных и гражданских применениях.

Медицина – легкий и биосовместимый титан нашел широкое применение как материал для протезирования, в частности, в кардиостимуляторах, искусственных челюстях и пр.

Спортивный инвентарь – высокая удельная прочность титана открыла новый и быстрорастущий рынок: клюшки для гольфа, снаряжение для скалолазов, сноубордистов и др. Его становлению помог имидж титана как высокотехнологичного металла.

Часы, оправы для очков – легкий, не изменяющий своего цвета при эксплуатации, биосовместимый материал, титан используется в бытовых целях, преимущественно для изготовления предметов повышенной комфортности и высокой стоимости.

Архитектура – уникальная комбинация коррозионной стойкости, прочности, легкости и долговечности делают его незаменимым для многочисленных архитектурных приложений (фасадные конструкционные элементы и украшение зданий, памятники и пр.)

Согласно исследованию, проведенному французским министерством промышленности и торговли, главные сегменты мирового рынка титана следующие [3]:

Сегмент рынка титана	Потребление, т
Гражданское авиастроение	14000–19000
Военное авиастроение	3000–4000
Энергетика и химическая промышленность	20000–25000
Спорт и развлечения	3000
Архитектура	500
Медицина	800
Другие (включая оправу для очков)	1000
ИТОГО	42300–53300

В работе Дж. С. Монтгомери [4] изложен обзор перспектив использования титановых сплавов в конструкции наземной боевой техники. В погоне за большей живучестью использование броневых сталей ведет к росту веса боевой техники на 15–20 % за десятилетие. Это отрицательно сказывается на ее транспортных свойствах, маневренности, возможности пересекать легкие мосты. Американское военное командование рассматривает возможности снижения веса танков, бронетранспортеров в среднем на 30 % за счет применения титановых сплавов или гибридных композитов типа «керамика в полимерной матрице». Это единственные сегодня перспективные материалы для снижения веса.

Титановые сплавы имеют много преимуществ по сравнению с броневой сталью и алюминиевыми сплавами. Главные из них – удельная прочность на растяжение и массовая эффективность – вес на единицу площади стальной брони, которая противостоит баллистическому воздействию, деленный на вес на единицу площади защиты тестируемого материала. У титановых сплавов эти показатели в 1,5 раза выше, чем у стали. Плюс высокая коррозионная стойкость.

Титановые сплавы легко утилизируются. К недостаткам следует отнести их высокую стоимость относительно стали и трудности сварки, которую приходится вести в инертном газе. Обработка титановых сплавов на станке, их сверление подобны обработке нержавеющей сталей.

Гибридные керамико-полимерные композиты наряду с определенными преимуществами (высокая стойкость к химическим воздействиям, высокая массовая эффективность) имеют ряд недостатков. Они дороги даже относительно титана, их массовое производство отсутствует, они не стойки к многократным ударным воздействиям из-за того, что необратимые структурные изменения у них наступают после первого же удара. Наконец, они, как и все полимеры, горючи и токсичны при горении, что недопустимо для безопасности экипажа. Полностью отсутствует возможность их рециклирования в промышленном масштабе, в отличие от титановых сплавов. В итоге титановые сплавы на сегодня – основной кандидат на замену стальной брони для наземной боевой техники. Их использование неуклонно растет, поскольку в этом есть насущная потребность. Так, для танка M1 Abrams орудийная башня, корпус и подвеска дают 70 % его веса.

Примеры использования титана показаны на рис. 1.2–1.7.

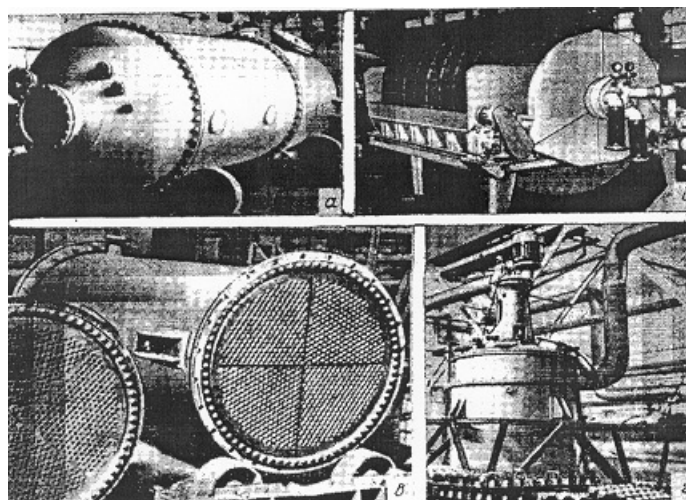


Рис. 1.2. Виды оборудования, изготовленного из титана:
а – выпарной аппарат, *б* – дисковый вакуум-фильтр, *в* – теплообменник, *г* – хлоратор



Рис. 1.3. Истребитель-перехватчик



Рис. 1.4. Атомный подводный крейсер



Рис. 1.5. Атомный авианосец



Рис. 1.6. Атомный крейсер

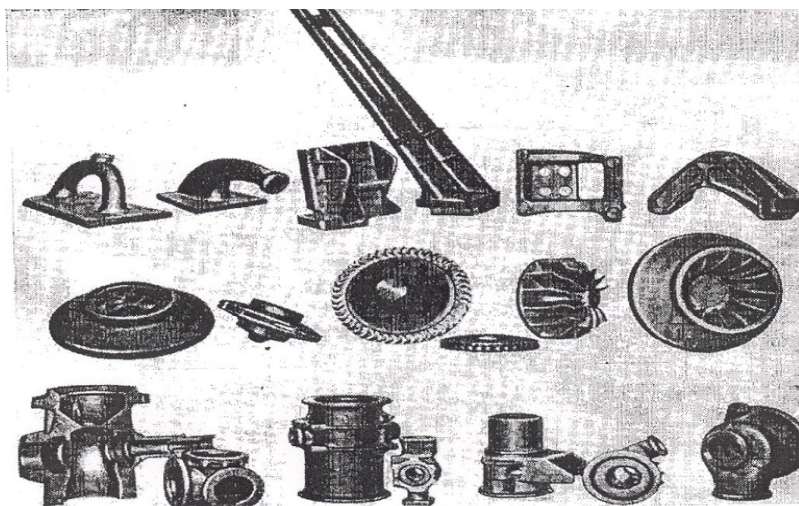


Рис. 1.7. Виды фасонного литья из титана

Использование титана в авиастроении показано в табл.1.4. [3]

Таблица 1.4

Расход титана в авиастроении на изготовление планеров в США

Тип летательного аппарата	Скорость относительно скорости звука	Количество титана в планере самолета	
		кг	% от массы планера
СН-53 (вертолет)	1	903	8,5
В-747 (лайнер)	1	4 536	4,25
С-5А (транспортный самолет)	1	41 000	20,0
F-14 (истребитель)	2,5	3 130	30,0
2707 (лайнер)	2,7	47 000	90,0
YF-12А (истребитель перехватчик)	3	3 340	95,0

Чем выше скорость аппарата, тем больше титана в его конструкции.

1.4. ТИТАНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ, РУДЫ И РУДНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Титан является одним из наиболее распространенных химических элементов как по содержанию его в земной коре (0,61 %), так и по наличию минералов этого металла в очень многих горных породах.

Известно более 80 минералов. Важнейшие минералы титана в основном входят в состав пяти характерных групп: рутила, ильменита, перовскита, ниоботанталотитанатов и сфена, – из которых наибольшее значение имеют группы рутила и ильменита.

Рутил – природный диоксид титана TiO_2 (другие модификации – анатаз и брукит). Обычно содержит примесь оксида железа (II) FeO . Плотность 4,18–4,28 г/см³, цвет красно-коричневый. Крупные месторождения редки. Известны месторождения в Австралии, Канаде, Бразилии. Рутиловые концентраты содержат 90–95 % TiO_2 .

Ильменит – титанат железа $FeOTiO_2$, наиболее распространенный минерал титана. Впервые найден на Урале в Ильменских горах. Минерал бурого или буро-черного цвета, плотностью 4,56–5,21 г/см³. При длительном выветривании ильменит переходит в аризонит ($Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$) и лейкоксен ($TiO_2 \cdot nH_2O$). Это объясняет более высокое содержание TiO_2 в некоторых ильменитах, чем это соответствует формуле (52,66 %). Крупные россыпи ильменитовых песков найдены в Индии, Австралии, Индонезии, Африке, Южной Америке, США и бывшем СССР. Часто ильменит находится в тесной связи с магнетитом. Такие руды называют титаномагнетитовыми. Крупнейшие из них известны в Канаде, бывшем СССР, Скандинавии, Бразилии.

Перовскит – титанат кальция $CaOTiO_2$ (58,7 % TiO_2). Часто содержит примеси ниобия, иттрия, марганца, магния. Плотность 3,95–4,04 г/см³, цвет

черный, красно-бурый. Крупные месторождения найдены на Кольском полуострове. В перспективе может стать важнейшим источником получения титана.

Сфен или титанит – титаносиликат кальция $\text{CaOTiO}_2\text{SiO}_2$ (38,8 % TiO_2). Цвет желтый, плотность 3,4–3,56 г/см³. Месторождения найдены во многих районах бывшего СССР, известны в США, Канаде и на Мадагаскаре. Может служить титановым сырьем при комплексной добыче с другими рудами (апатитом и нефелином).

Обогащение руд всех россыпных и большей части руд коренных месторождений осуществляется с использованием в начале процесса наиболее простого и дешевого гравитационного способа. При обогащении сложных коренных руд иногда используют флотацию.

Процесс нефлотационного обогащения, как правило, осуществляется в две стадии. Первая стадия заключается в первичном гравитационном обогащении, при котором получается черновой коллективный концентрат. Вторая стадия заключается в селекции (доводке) указанного коллективного концентрата методами магнитной и электрической сепарации с получением индивидуальных рутилового, ильменитового, циркониевого и других концентратов.

В процессах первичного обогащения широкое применение получили усовершенствованные гидроциклоны, многоярусные конические и многосекционные винтовые сепараторы.

Наибольшей магнитной восприимчивостью обладает ильменит и следующий за ним монацит, в то время как рутил и циркон не магнитны.

Селекция немагнитных минералов основана на использовании различной их электрической проводимости, по мере убывания которой указанные минералы располагаются в следующий ряд: магнетит – ильменит – рутил – монацит – циркон – кварц.

Таким образом, если в коллективном концентрате преобладают рутил, циркон и алюмосиликаты, то процесс доводки начинается обычно с передела электростатической сепарации. Если же в коллективном концентрате преобладает ильменит, то технологический процесс доводки начинается с передела магнитной сепарации.

Для повышения извлечения минералов из исходного сырья все чаще используется так называемый процесс оттирки, заключающийся в обработке коллективного концентрата растворами щелочи или слабой плавиковой кислоты при интенсивном перемешивании. При этом с поверхности минералов, в частности рутила и циркона, удаляются железистые и глинистые пленки, затрудняющие селекцию материалов.

Промышленные способы получения титана и его основных соединений базируются на использовании в качестве исходного сырья титановых концентратов, содержащих не менее 92–94 % TiO_2 в рутиловых концентратах,

52–65 % TiO_2 в ильменитовых концентратах из россыпей и 42–47 % TiO_2 в ильменитовых концентратах из коренных месторождений.

В России ильменитовые концентраты используются главным образом в качестве сырья для выпуска диоксида титана и металла, а также выплавки ферросплавов и карбидов, а рутиловые – для производства обмазки сварочных электродов.

Около 50 % мирового производства титановых концентратов базируется на переработке руд россыпных месторождений и 50 % – на переработке руд коренных месторождений.

Обогащение титаномагнетитов Кусинского месторождения

Схема обогащения, используемая на Кусинской обогатительной фабрике, характерна для обогащения коренных пород. Как отмечалось ранее, титаномагнетиты этого месторождения представляют собой полиметаллическую руду, состоящую в основном из ванадиесодержащего магнетита и ильменита.

Минералогический состав кусинской руды: 60–70 % магнетита, 20–30 % ильменита, 2–10 % хлорита, небольшое количество железного блеска и пирита [10].

На первой стадии обогащения дробленую до крупности 25 мм и менее руду подвергают мокрой магнитной сепарации в барабанных сепараторах. Из руды, содержащей 41,3 % железа и 10 % двуокиси титана, получают концентрат, содержащий 46,6 % железа и 12,6 % двуокиси титана. Коллективный концентрат тонко измельчают до 1,5–2 % класса +40 меш и проводят мокрую магнитную сепарацию на ленточных сепараторах СЭ128Б. Промежуточные продукты возвращают на перечистку.

В результате мокрой магнитной сепарации получается железованадиевый концентрат и титановый полупродукт, который после отделения шлама и сгущения в гидроциклонах подвергают флотации. Для получения малосернистого ильменитового концентрата предусматривают пиритную флотацию с добавлением 200 г/т серной кислоты, 200 г/т ксантогената и 40 г/т флотационного масла. Для снижения жесткости воды в пульпу вводят соду. Извлечение двуокиси титана в концентрат составляет до 95 %.

Показатели обогащения кусинских титаномагнетитов приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Показатели обогащения титаномагнетитовых руд Кусинского
месторождения [5]

Концентрат	Распределение %	Содержание, %				Извлечение, %		
		Fe	TiO ₂	V ₂ O ₅	Co	Fe	TiO ₂	V ₂ O ₅
Железо-ванадиевый	54,0	64,0	5,5	0,90	–	74,3	22,8	83,8
Ильменитовый	19,5	36,0	45,0	0,25	–	15,0	67,4	8,4
Пиритовый (кобальтовый)	0,2	36,0	3,4	0,25	0,58	0,2	0,05	0,1
Хвосты	26,3	18,5	4,5	0,17	–	10,5	9,75	7,7

1.5. ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

Из титановых концентратов непосредственно получают три вида продуктов: тетрахлорид титана, диоксид титана и ферротитан.

Ферротитан выплавляют из ильменитовых концентратов алюминотермическим способом. Сплавы содержат 25–30 % Ti; 5–8 % Al; 3–4 % Si, остальное – железо.

Тетрахлорид титана – основное исходное соединение для производства металлического титана. Для этой цели получают хлорид высокой чистоты, представляющий собой бесцветную (или слегка окрашенную в желтый цвет) жидкость.

Диоксид титана выпускают различной степени чистоты: пигментный, содержащий 94–98,5 % TiO₂; повышенной чистоты (не ниже 99,5 %) – для производства твердых сплавов и металлического титана; для приготовления лигатур с никелем, медью, алюминием – с содержанием TiO₂ не ниже 99 %; для обмазки сварочных электродов – с содержанием не ниже 97,5 % TiO₂.

Структура потребления диоксида титана показана в табл. 1.6.

Таблица 1.6

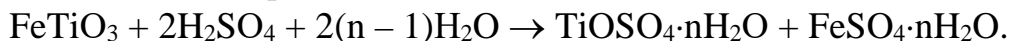
Структура мирового потребления TiO₂ [6]

Вид продукции	Доля TiO ₂ в общем объеме его потребления, %
Краски	57
Пластик	21
Бумага	14
Керамика, катализаторы, пр.	8

Основное количество выпускаемого диоксида титана из ильменитового концентрата (или титановых шлаков) получают сернокислотным способом, из тетрахлорида титана – способом сжигания.

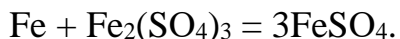
Сернокислотный способ включает следующие стадии.

1. Разложение ильменита концентрированной серной кислотой. Взаимодействие сопровождается образованием сульфатов титана, железа и других металлов по реакции:



2. Водное растворение образующихся продуктов.

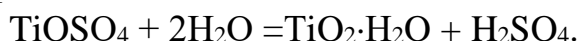
3. Восстановление трехвалентного железа до двухвалентного железной стружкой:



4. Кристаллизация железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на основе уменьшения его растворимости при охлаждении растворов до -10°C .

5. Очистка раствора от выпавших кристаллов фильтрацией или отстаиванием.

6. Выделение метатитановой кислоты гидролитическим разложением сульфата титанила:



Для проведения гидролиза в раствор добавляют отдельно приготовленные зародыши в форме коллоидного раствора гидрата оксида титана, который получают путем неполной нейтрализации раствора сульфата титана раствором NaOH (100 г/л) до $\text{pH} = 3$. Содержание TiO_2 в растворе-зародыше составляет 50 г/л. Зародыши добавляют в количестве 1 % от содержания TiO_2 , раствор перемешивают, нагревают до кипения и выдерживают при этой температуре 2–4 ч. В осадок выпадает 95–96 % TiO_2 . Полученные осадки метатитановой кислоты фильтруют и промывают на барабанных или листовых вакуумных фильтрах.

7. Прокаливание осадка метатитановой кислоты. При этом удаляются примесь SO_3 и вода и образуется кристаллический диоксид титана. Вода удаляется при $200\text{--}300^\circ\text{C}$, а SO_3 – при $500\text{--}950^\circ\text{C}$. На практике прокаливание ведут при температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. Получается грубодисперсный диоксид титана со структурой рутила.

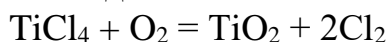
Хотя сернокислотный метод исторически первый, примененный в промышленности, последние достижения в гидрометаллургии диоксида титана связаны не с сернокислотным, а с *солянокислотным* выщелачиванием ильменитового концентрата, – это позволяет значительно снизить стоимость продукта при лучшем его качестве.

Причина в том, что для сернокислотного метода характерны более сильная зависимость технологии от используемого сырья, большое количество отходов (8 т на 1 т готовой продукции), нестабильный гранулометрический

состав получаемого диоксида и повышенное содержание примесей в готовом продукте. Хлоридный способ лишен этих недостатков и потому получил большую популярность. В 2002 г. из 4,5 млн т диоксида титана в мире, сернокислотным способом произведено 40 % металла, остальное – хлоридным. Ведущий производитель пигментного диоксида титана – американская компания DuPont в последнее время стала основным производителем продукта в Европе. DuPont выбрала хлоридный процесс, который дополнительно к уже отмеченным достоинствам дает 50 % экономию энергии по сравнению с сульфатным процессом, требует меньшего количества работников и обеспечивает более высокую производительность. Количество образующихся отходов составляет только одну четверть от количества отходов в сернокислотной технологии. Кроме того, сернокислотная технология не может конкурировать с хлоридной по качеству пигмента ввиду сложности гидрометаллургической очистки титановых растворов от хромофорных (красящих) примесей, присутствующих в исходном концентрате. Дистилляция же на ректификационных колонках полупродукта хлоридной технологии – тетрахлорида титана, из которого затем окислением получают товарный продукт, не представляет принципиальных трудностей.

К преимуществам сернокислотного способа относятся только хорошая изученность, а также использование наиболее дешевого и доступного реагента – серной кислоты. Дополнительно она предусматривает попутный выпуск железооксидных пигментов с утилизацией выделяющегося при этом SO₂ для получения дефицитного метабисульфата натрия.

Способ «сжигания». Производство диоксида титана из тетрахлорида титана методом сжигания основано на реакции:



Эта реакция при 900–1000°C протекает с достаточной скоростью. Получаемый хлор возвращают на хлорирование титанового сырья.

Известно несколько вариантов проведения процесса сжигания. Рассмотрим два из них.

1. Реакцию проводят в камере, в которой установлена форсунка, куда поступают кислород и пары тетрахлорида титана, предварительно нагретые до 1000–1100°C. На выходе из форсунки пары TiCl₄ реагируют с кислородом с образованием желто-зеленого пламени. Поток газа уносит частицы диоксида титана в пылевую камеру и рукавные фильтры. Отходящие газы, содержащие 80–85 % хлора, пригодны для использования в производстве TiCl₄. Основное затруднение при использовании способа состоит в необходимости предварительного нагрева реагирующих компонентов.

2. Применение плазмы в качестве источника тепла – наиболее перспективный метод. Целесообразно использовать высокочастотную плазменную горелку с факелом кислородной плазмы. В факел, имеющий температуру 6000–10000°C, вводят пары тетрахлорида титана, которые при

столь высокой температуре быстро реагируют с кислородом с образованием тонкодисперсного диоксида титана рутильной модификации.

Основные преимущества способа сжигания:

- 1) технологическая схема проще, капитальные затраты в 1,5 раза ниже;
- 2) схема замкнута (хлор утилизируется);
- 3) диоксид титана более высокой чистоты, а качество получаемого из него пигмента выше, чем получаемого сернокислотным способом.

Общая схема магниетермического получения титана показана на рис. 1.8.

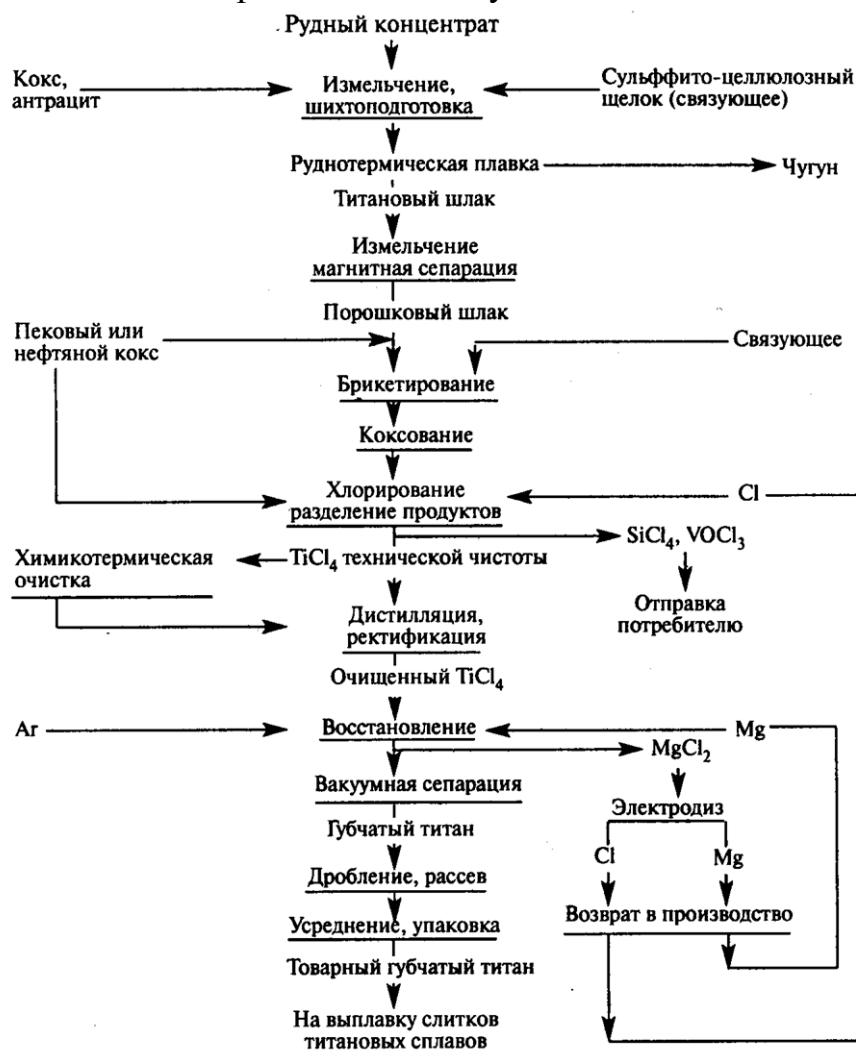


Рис. 1.8. Общая схема магниетермического получения титана[2]

1.6. ВЫПЛАВКА ТИТАНОВОГО ШЛАКА ИЗ ИЛЬМЕНИТА

Высокое содержание железа (40–48 % $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) затрудняет получение хлорида титана из ильменита. При прямом хлорировании концентрата на образование хлорида железа затрачивается много хлора, регенерация которого из хлорного железа затруднительна.

Для отделения железа проводят восстановительную плавку ильменита с получением чугуна и титанового шлака (80–87 % TiO_2). Разделение титана и железа в этом процессе основано на большом различии сродства к кислороду у железа и титана.

Восстановительную плавку проводят в трехэлектродных круглых электропечах мощностью 3,5–20 МВт, по устройству сходных с применяемым и для плавки никеля, электротермии цинка или сталеплавильными (рис. 1.9.).

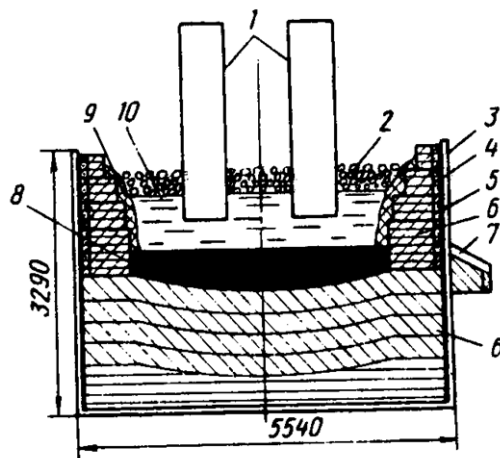


Рис. 1.9. Схема электродуговой печи для выплавки титановых шлаков:
 1 – электроды (третий электрод не показан); 2 – шихта; 3 – стальной кожух; 4 – асбест;
 5 – магнезитовая крупка; 6 – магнезитовый огнеупорный кирпич; 7 – летка; 8 – чугун;
 9 – гарниссаж; 10 – шлак

Температура передела 1650–1750°C. Среда должна быть умеренно-восстановительной, угольная футеровка непригодна. Подину выкладывают притертым магнезитовым кирпичом, стены защищают гарниссажем из тугоплавкого шлака, накопленным по особому режиму. Чугун выпускают через летку, поднятую над подом на 400 мм, а шлак – через шлаковую летку, иногда вместе с чугуном. Внутренние размеры плавильного пространства печи: диаметр 4,55 м, глубина ванны 2,175 м. Охлаждаемый свод печи съемный. Герметизация печи осуществляется с помощью песочного затвора между основанием свода и кожухом печи. Через отверстия в своде в ванну вводят закрепленные в электродержателях три графитированных электрода (диаметром 0,5 м), связанные с системой их перепуска. Перепуск электродов приводится в действие по мере их выгорания при отключенной печи на высоту примерно 100–150 мм.

Плавку ведут с закрытым колошником, т. е. с дугами, закрытыми шихтой (электроды глубоко погружены в шихту). Шихту (концентрат в смеси с коксом) из бункеров по трубоотечкам загружают возле электродов и между ними. Плавку ведут на порошковой или брикетированной шихте. Применяют также комбинированную шихту из смеси брикетов и порошковой шихты.

Шихту готовят из концентрата (–3 мм) и антрацита или газового угля (–0,5 мм), в которых золы не должно быть больше соответственно 10 % и 4 %. После перемешивания со связующим – сульфит-целлюлозным щелоком в обогреваемом смесителе шихту брикетируют на валковых прессах. Брикеты теплопроводнее порошка и снижают вынос пыли, но изготовление их обходится дорого, поэтому иногда они составляют только часть загрузки, дополняемую порошком или окатышами.

Задача плавки – получить богатый титановый шлак и чугуны, переход железа в который ограничивают: FeO единственное вещество, позволяющее получить умеренно вязкий шлак, при недостатке его потребовался бы излишний перегрев. Чтобы избежать разбавления шлака и лишних расходов, флюсы применяют редко. В отличие от цветной и черной металлургии здесь над чугуном получается сплав титанатов, а не силикатов. Титанаты железа более легкоплавки, чем окислы титана, особенно ильменит (1400°C) и Fe_2TiO_4 (1395°C), они в основном и снижают вязкость шлака (рис. 1.10.).

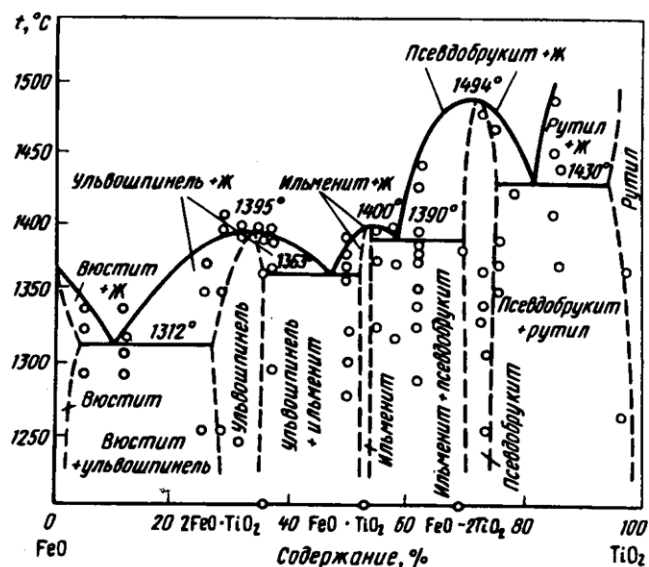


Рис. 1.10. Диаграмма состояния системы FeO–TiO₂

Распределение железа и титана между чугуном и шлаком – функция разности сродства этих металлов к кислороду и зависит от парциального давления окиси углерода в порах шихты, определяемого расходом восстановителя и температурой.

В действительности равновесие не достигается из-за быстрого восстановления железа, накопления чугуна в начале передела и недостатка времени для последующего выравнивания состава фаз.

Плавку ведут периодически или непрерывно, в первом случае в шлаках удается оставить всего 5 % окиси железа, а во втором – 8–15 %; непрерывный передел производительнее и полнее автоматизирован.

Для увеличения проплава и снижения расхода энергии шихту предварительно подогревают в трубчатых печах, сжигая мазут или газ. При этом на 1 т шлака суммарно затрачивают 1750 кВт·ч (против 1900 кВт·ч/т при обычных условиях).

При восстановлении ильменита в различных температурных интервалах протекают следующие реакции:



В процессе плавки образуются сложные соединения, кристаллизующиеся при затвердевании шлака. Главное из них – аносовит, в основе которого промежуточный оксид Ti_3O_5 . Состав аносовита можно представить общей формулой $m[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{O} - 2\text{TiO}_2] - n[(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2]$.

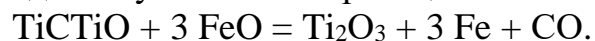
В аносовите титан находится в состояниях окисления Ti^+ , Ti^{3+} , Ti^{2+} . Кроме аносовита, а также некоторых других сложных соединений, в шлаках может присутствовать оксикарбонитрид $\text{Ti}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$, который представляет собой твердые растворы TiC , TiO и TiN , обладающие однотипной кристаллической решеткой. Оксикарбонитрид образуется при температурах выше 1600°C .

Низшие оксиды и особенно оксикарбонитрид повышают температуру плавления и вязкость шлаков. Эти параметры можно снизить добавками флюсов (CaO , MgO , Al_2O_3), однако стремятся проводить бесфлюсовую плавку для получения более богатых по TiO_2 шлаков.

Режим плавки включает загрузку шихты, набор электронагрузки до максимума, получение первичного шлака, его доводку, отстой и перегрев, выпуск шлака и чугуна. Режимы плавки: непрерывный, периодический. Последний предпочтительнее из-за более полного удаления FeO и экономии электроэнергии.

Сложность регулирования связана с ростом электропроводности и температуры с увеличением содержания Ti_2O_3 .

Количество углерода в шихте рассчитывают так, чтобы получить шлак с содержанием 3–5 % FeO . Выплавить шлаки с содержанием FeO ниже 3 % трудно без добавок флюсов вследствие их тугоплавкости, обусловленной присутствием оксикарида. При повышенном содержании FeO оксикарид взаимодействует с ним по реакции:



Характерной особенностью получаемых титановых шлаков является то, что они рассыпаются в процессе охлаждения на воздухе, это объясняется окислением низших оксидов с образованием рутила. Данное обстоятельство облегчает переработку титановых шлаков.

Извлечение элементов в продукты плавки и материальный баланс плавки по углероду показаны в табл. 1.7 и 1.8 [7].

Таблица 1.7

Показатели плавки по углероду

Элемент	Переход %, в продукты плавки				
	шлак	металлический полупродукт	магнитную фракцию	пыль	Газ (+ невязка)
Ti	94,45	0,03	2,9	2,6	0,02
Fe	7,20	81,3	7,0	2,1	2,40
Si	52,60	6,8	0,6	0,5*	39,50
Mn	64,50	1,75	3,9	–	29,85
Cr	73,00	16,7	0,2	–	10,10
* Оценка.					

Таблица 1.8

Материальный баланс плавов по углероду

Приход			Расход		
Статья прихода	т	%	Статья расхода	т	%
Брикеты	50,2	43,2	Восстановление	78,81	68,00
Порошковая шихта	20,8	18,0	Науглероживание	5,38	4,55
Антрацит на доводку шлака	25,2	21,8	Угар, потери, невязка, баланса	30,07	26,02
Электроды	19,7	17,0	Пылеунос	1,64	1,43
Всего	115,9	100,0	Всего	115,9	100

В шлак вместе с титаном переходят Si, Mn, Cr, в чугун – Si и Cr, в газовую фазу до 1/3 – Si и Mn.

До 70 % углерода участвует в восстановлении, 5 % – в науглероживании титана, 26 % – потери с угаром, пылеунос.

Первую плавку ильменита на шлак и чугун произвели в 1929 г на Урале под руководством С. С. Штейнберга. Тогда был получен шлак с содержанием 78–82 % TiO_2 .

1.7. ПРОИЗВОДСТВО ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

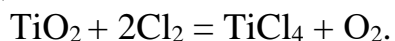
Процесс производства четыреххлористого титана состоит из пяти основных переделов: подготовки сырья, хлорирования, конденсации продуктов хлорирования, очистки четыреххлористого титана и переработки отходов [8].

Подготовка сырья. Подготовка сырья заключается в приготовлении брикетов из титансодержащего материала и кокса, пригодных для хлорирования. Этот передел включает операции дробления, размола, смешения, брикетирования и прокалки брикетов.

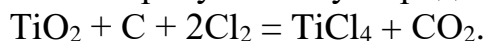
Титановые шлаки, получающиеся в результате руднотермической восстановительной плавки железотитановых концентратов, дробят в щековой

и конусной дробилках. После измельчения шлаки размалывают в шаровых мельницах. Размолотый шлак должен содержать фракций +0,1 мм не более 10 % (по массе) и металлического железа менее 4 %. После удаления с помощью магнитной сепарации металлического железа размолотый шлак поступает на хлорирование (при использовании солевых хлораторов или аппаратов кипящего слоя) или в отделение подготовки шихты (брикетирование, агломерация, окомкование) при использовании шахтных хлораторов с подвижным слоем.

Хлорирование. Диоксид титана реагирует с хлором по эндотермической реакции:

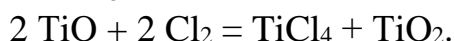
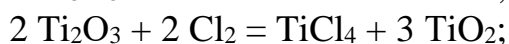
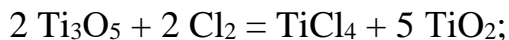


Даже при 800–1000°C эта реакция протекает в незначительной степени вследствие малой величины константы равновесия ($2,24 \cdot 10^{-7}$). С достаточными скоростью и выходом продукта хлорирование диоксида титана протекает при 700–900°C в присутствии углерода:



Константа равновесия этой экзотермической реакции 10^9 . Роль углерода не сводится лишь к связыванию кислорода в CO_2 и CO . Молекулы хлора, сорбируясь на поверхности углеродистого материала (угля, кокса), активизируются – переходят в атомарное состояние. Участие атомарного хлора в реакциях хлорирования ускоряет их протекание.

Содержащиеся в шлаках низшие оксиды титана активно реагируют с хлором даже при отсутствии углерода уже при 300–400°C:



Содержащиеся в шлаках оксиды железа, алюминия, кремния, ванадия и других элементов образуют летучие хлориды. По убывающей способности к взаимодействию с хлором оксиды можно расположить в ряд: $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{CaO} > (\text{MnO}, \text{FeO}, \text{MgO}) > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$. Оксиды, расположенные в ряду до TiO_2 , в процессе хлорирования полностью переходят в хлориды, тогда как оксиды алюминия и кремния хлорируются лишь частично.

Процесс осуществляется в различных аппаратах: а) со статическим или неподвижным слоем шихты (шахтные электропечи, шахтные хлораторы); б) с жидкой ванной из расплавленных хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов (солевой хлоратор); в) с псевдокипящим слоем шихты.

Шахтная электропечь. На первом этапе развития титановой промышленности в качестве основного промышленного аппарата использовались шахтные электропечи (ШЭП), состоящие из двух зон – верхней

и нижней (рис. 1.11). В верхнюю зону через свод печи загружают шихту; в нижнюю зону, оборудованную электродами, загружают угольную насадку и подают хлор. Шахтные электропечи незаменимы при использовании титаносодержащего сырья с компонентами, хлориды которых низколетучи (например, перовскиты, титаномagnetиты и др.).

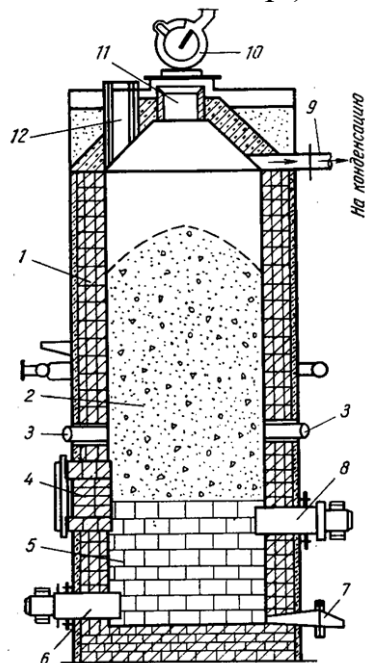


Рис. 1.11. Схема хлоратора типа шахтной электропечи:

1 – футеровка; 2 – брикеты; 3 – хлороподвод; 4 – лаз; 5 – угольная посадка; 6 – электрод нижнего яруса; 7 – летка; 8 – электрод верхнего яруса; 9 – патрубок для выхода парогазовой смеси; 10 – золотниковый питатель; 11 – загрузочное отверстие; 12 – аварийный люк

Хлоратор с подвижным слоем. В связи с появлением титаносодержащих шлаков с низким содержанием в них CaO и MgO шахтные электропечи вытеснены более совершенным аппаратом-хлоратором с подвижным слоем (рис. 1.12). Основное отличие его от ШЭП – отсутствие электрообогрева, сложной насадочной зоны и наличие в нижней его части герметичного разгрузочного устройства для непрерывного удаления непрохлорированного остатка.

Последнее обстоятельство позволяет коренным образом улучшить газодинамические параметры и резко интенсифицировать процесс, так как температурный режим в хлораторе легко регулируется количеством подаваемого хлора, загрузкой брикетов и выгрузкой непрохлорированного остатка. Это в значительной степени упрощает процесс и облегчает его автоматизацию.

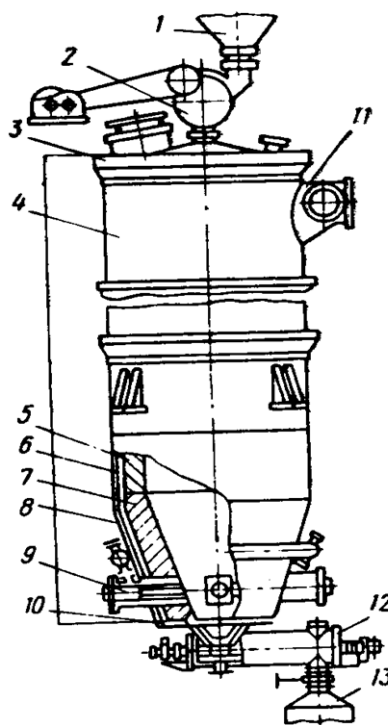


Рис. 1.12. Шахтный хлоратор непрерывного действия:

1 – бункер; 2 – золотниковый питатель; 3 – свод; 4 – стальной кожух; 5 – диабазовая плитка; 6 – шамотный кирпич; 7 – графитовая плитка; 8 – кессоны; 9 – фурма; 10 – люк для шурования огарка; 11 – патрубок для вывода парогазовой смеси; 12 – шнековый разгрузитель; 13 – кабель для огарка

Уровень шихты в хлораторе поддерживают в интервале 1,2–3,5 м. Для хлорирования применяют брикеты или гранулы. Углеродистый восстановитель и связующее дозируются с двух-трехкратным избытком, вследствие чего после прокалки образуются брикеты или гранулы с углеродистым каркасом, сохраняющие свою форму в фильтрующем (подвижном) слое, которые в процессе хлорирования полностью сгорают.

Хлорирование в хлораторах с расплавом и аппаратах с кипящим слоем. Для хлорирования высококальциевого сырья, а также других материалов, содержащих повышенные количества щелочноземельных элементов, выгоднее использовать хлоратор, в котором хлорирование осуществляется в жидкой ванне из расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов (рис. 1.13). Основные преимущества хлоратора с жидкой ванной перед другими аппаратами заключается в том, что конструкция его позволяет непрерывно выводить вместе с частью расплава непрохлорированный остаток и таким образом осуществлять практически непрерывный процесс. Кроме того, упрощается подготовка шихты – отпадает необходимость в предварительном брикетировании материалов, так как в хлоратор можно загружать порошкообразную шихту.

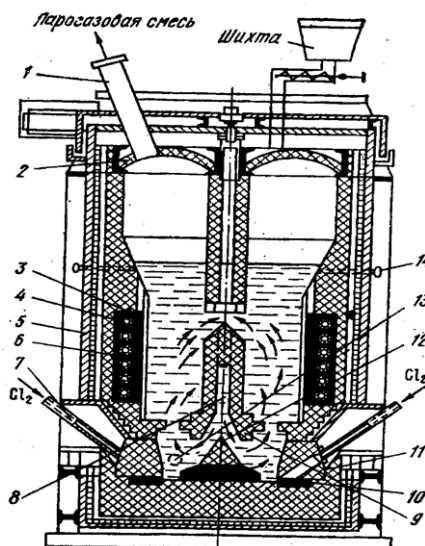


Рис. 1.13. Хлоратор с солевой ванной:

1 – газоход; 2 – свод; 3 – электроды; 4 – водоохлаждаемая штанга; 5 – кожух; 6 – графитная защитная стенка; 7 – фурма; 8 – переточный канал; 9 – перегородка; 10 – термопара; 11 – водоохлаждаемый сальник; 12 – распределительный шамотный камень; 13 – нижний слив; 14 – боковой верхний слив

В нижней части хлоратора имеются фурмы и газораспределительное устройство для подачи хлора; в боковые стенки вмонтированы угольные или графитовые электроды, внутри которых проходят стальные водоохлаждаемые штанги.

В верхней крышке хлоратора имеются отверстия для заливки расплава, загрузки шихты и патрубки для отвода парогазовой смеси. Расплав сливают через летки. Хлораторы могут быть одно- и многокамерными.

В качестве жидкой ванны используют хлориды щелочноземельных и щелочных металлов. Процесс хлорирования ведут в интервале 700–900°C. Температура процесса определяется физико-химическими свойствами расплава – летучестью хлоридов, вязкостью, плавкостью. Шихту, состоящую из размолотого титансодержащего материала и кокса, загружают в расплав. В некоторых конструкциях компоненты шихты загружают шнековым питателем отдельно. Перед поступлением в хлоратор шихту сушат в сушилках до полного удаления влаги и летучих.

Теплоотводящие элементы, расположенные внутри хлоратора, позволяют отвести значительную долю тепла, образующегося при хлорировании, и тем самым интенсифицировать процесс хлорирования. Возможность непрерывного обновления состава расплава и вывода из процесса непрохлорированного остатка обеспечивает постоянство его газодинамических характеристик и равномерную работу в течение всей кампании. Поскольку при хлорировании в расплаве кислород оксидов титансодержащего материала образует с углеродом в основном CO_2 , количество отходящих газов после хлоратора

в расплаве значительно меньше, чем при хлорировании в псевдоожиженном или подвижном слое, что благоприятно влияет на работу конденсационной системы, так как при прочих равных условиях количество тепла, поступившего из хлоратора в аппараты конденсационной системы, уменьшается.

Для хлорирования титансодержащих материалов (титансодержащие шлаки, искусственный и естественный рутил, некондиционные отходы титановых сплавов) применяют как 100 % компрессированный хлор, так и разбавленный воздухом анодный хлоргаз, получаемый в процессе электролиза магния и натрия. В процессе хлорирования оксиды титансодержащих минералов взаимодействуют с хлором и углеродом и переводятся в хлориды.

В хлораторах кипящего слоя (рис. 1.14) выгрузка огарка ведется непрерывно. Применяют главным образом для хлорирования рутила.

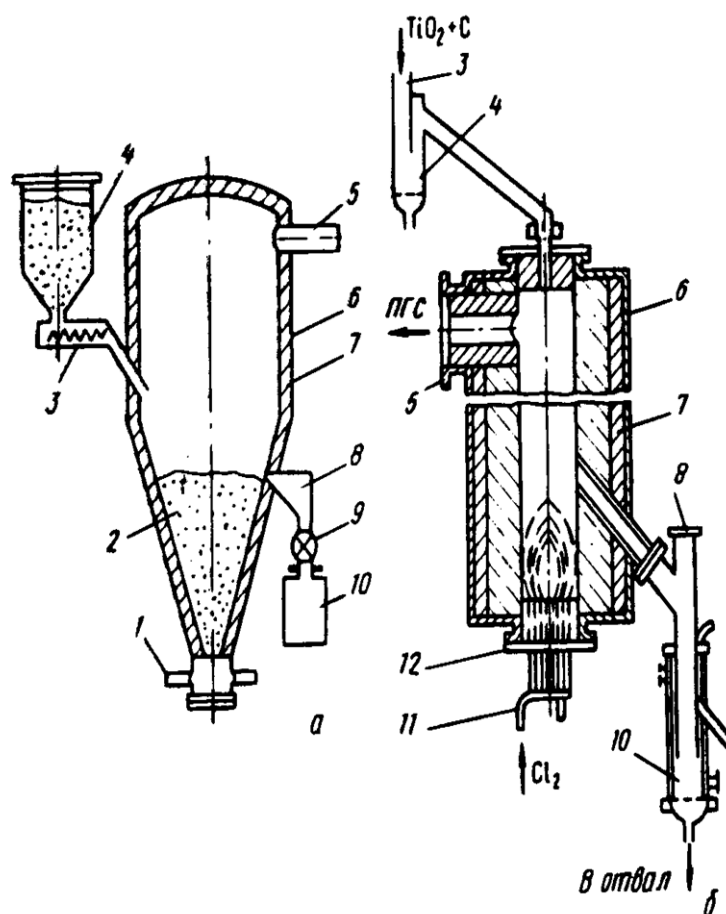


Рис. 1.14. Хлораторы кипящего слоя:

- а* – без распределительной решетки; *б* – с распределительной решеткой; 1 – фурмы; 2 – кипящий слой; 3 – загрузочный шнек; 4 – загрузочный бункер; 5 – патрубок для отвода парогазовой смеси; 6 – кожух; 7 – футеровка; 8 – разгрузочное устройство; 9 – запорное устройство; 10 – приемник непрохлорированного остатка; 11 – хлорный коллектор; 12 – поддон с распределительным устройством

Элементный состав продуктов хлорирования приведен в табл. 1.9 [2].

Таблица 1.9

Распределение компонентов по продуктам хлорирования, %

Продукт	Основные компоненты					
	Ti	Cl	C	Na	Al	Fe
Тетрахлорид титана	92–93	71–72	–	–	0.3	0.2
Расплав из хлоратора	1–1,2	12–14	16–19	88–90	46–49	74–76
Возгоны	5–6	2–4	4–6	10–12	51–54	14–16
Кислые стоки скруббера	0,5–0,7	11–14	–	–	–	–
Отходящие газы	–	–	75–77	–	–	–

В тетрахлоиде содержится титана до 93 %, 0,2–0,3 % алюминия и железа.

Конденсация и разделение продуктов хлорирования. Назначение конденсации – отделить четыреххлористый титан от хлоридов, примесных элементов и получить технический четыреххлористый титан.

Под общепринятыми и широко вошедшими в промышленную практику производства титана терминами «конденсационная система», «конденсация» подразумевается целый комплекс аппаратов, технологических операций и процессов, связанных с получением из сложной по составу и физико-химическим свойствам парогазовой смеси (ПГС) жидкого и четыреххлористого титана.

Парогазовая смесь, выходящая из хлораторов представляет собой сложную многокомпонентную систему жидких и твердых продуктов C, TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , частичек шлака и кокса, а также газов CO, CO_2 , HCl, H_2 , Cl_2 . Упругости паров хлоридов приведены на рис. 1.15.

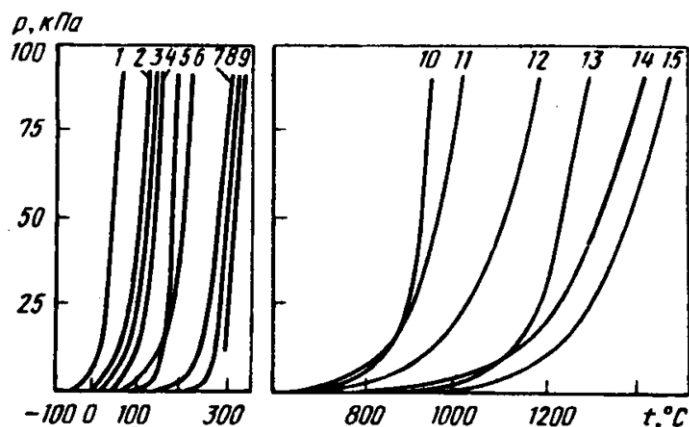


Рис. 1.15. Зависимость равновесного давления паров хлоридов от температуры:
1 – $SiCl_4$; 2 – $VOCl_3$; 3 – $TiCl_4$; 4 – Si_2OCl_6 ; 5 – $AlCl_3$; 6 – $Si_3O_2Cl_8$; 7 – C_6Cl_6 ; 8 – $FeCl_3$;
9 – $ZrCl_4$; 10 – $CrCl_3$; 11 – $FeCl_2$; 12 – $MnCl_2$; 13 – $CrCl_2$; 14 – $MgCl_2$; 15 – $NaCl$

Известны различные варианты аппаратного оформления процесса конденсации: раздельная конденсация твердых и жидких хлоридов, совместная конденсация, комбинированная конденсация.

Раздельная «сухая» конденсация. При раздельном способе конденсации парогазовую смесь охлаждают в первых по ходу аппаратах сначала до точки росы наиболее высококипящего жидкого хлорида, при этом все более низкокипящие хлориды конденсируются в твердом состоянии. После этого парогазовая смесь со взвешенными в ней твердыми хлоридами поступает в аппараты для разделения твердых и парообразных хлоридов. После отделения твердых хлоридов парогазовая смесь поступает в оросительные конденсаторы (рис. 1.16).

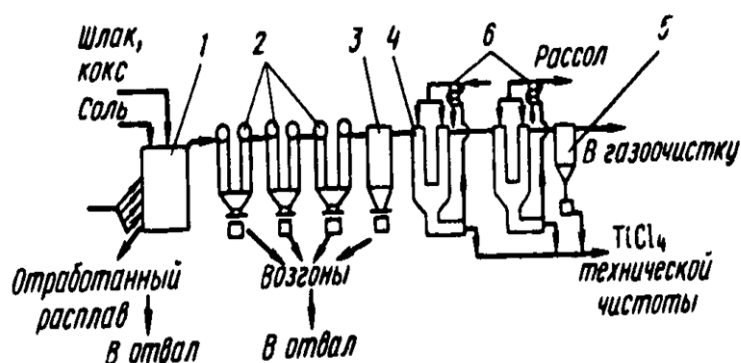


Рис. 1.16. Схема «сухой» системы конденсации:

1 – хлоратор; 2 – кулеры; 3 – рукавный фильтр; 4 – оросительные конденсаторы;
5 – каплеуловитель; 6 – теплообменники типа «труба в трубе»

Совместная конденсация. При совместной конденсации твердых и жидких хлоридов парогазовая смесь из хлоратора поступает сразу в конденсаторы смешения – «оросительные конденсаторы», где орошается охлажденным жидким четыреххлористым титаном.

В качестве конденсаторов смешения можно применять также барометрические конденсаторы, полые и насадочные скрубберы, в верхней части которых вмонтировано разбрызгивающее устройство (форсунки, тарелки, турбины и др.). Из оросительных конденсаторов парогазовая смесь поступает в хвостовые конденсаторы для доулавливания четыреххлористого титана, а образованная твердыми хлоридами пульпа направляется в хлоратор или сухие конденсаторы. При таком способе конденсации все тепло, выделенное парогазовой смесью при ее охлаждении и конденсации, отводится только четыреххлористым титаном. Нет необходимости в рукавных фильтрах.

Распространенная схема пылеулавливания и конденсации состоит из пылевых камер (кулеров) для улавливания твердых хлоридов; рукавного фильтра с рукавами из стеклоткани для дополнительной очистки парогазовой смеси от твердых частиц; двух оросительных конденсаторов (конденсаторов смешения) для жидких хлоридов, орошаемых охлажденным тетрахлоридом

титана; во втором конденсаторе тетрахлорид, поступающий на орошение, охлаждается до -10°C . Далее газы проходят санитарный скруббер, орошаемый известковым молоком, для улавливания небольших количеств хлора, фосгена, хлористого водорода и выбрасываются в атмосферу.

Солевая конденсация (рис. 1.17) заключается в улавливании паров хлоридов железа и алюминия насадкой из NaCl с образованием легко плавких смесей.

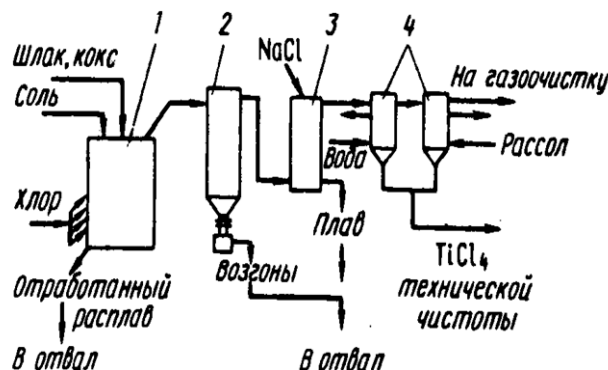


Рис. 1.17. Схема системы солевой конденсации:

1 — хлоратор; 2 — пылевая камера; 3 — солевой фильтр; 4 — оросительные конденсаторы

Извлечение титана из шлака в жидкий технический тетрахлорид составляет 92–93 %.

Очистка технического тетрахлорида титана.

Очистка технического четыреххлористого титана проводится с целью удаления растворенных в нем примесей: Si 0,01–0,3 %; Al 0,01–0,1 %; Fe 0,01–0,02 %; V 0,01–0,3 %; TiCl_2 0,04–0,5 %; COCl_2 0,005–0,15 %; Cl 0,003–0,08 %; S 0,01–0,08 %.

Хлорид титана очищают от большинства примесей ректификацией, основанной на различии температур кипения хлоридов. Ректификации предшествует очистка от ванадия и алюминия (рис. 1.18).

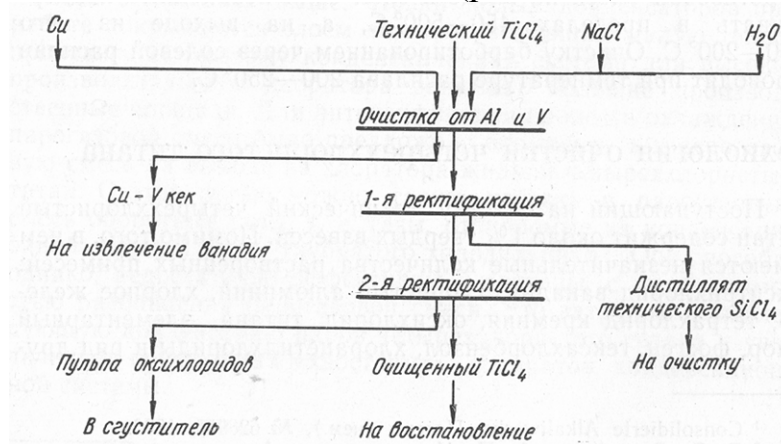
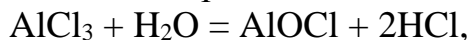


Рис. 1.18. Технологическая схема очистки четыреххлористого титана [8]

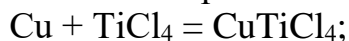
Химическая очистка $TiCl_4$ от хлорида алюминия и окситрихлорида ванадия.

Температуры кипения Al_2Cl_6 ($180^\circ C$) и $VOCl_3$ ($127^\circ C$) наиболее близки к температуре кипения $TiCl_4$ ($136,5^\circ C$). Очистка от хлорида алюминия осуществляют по реакции:



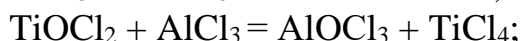
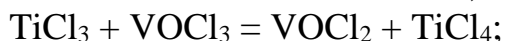
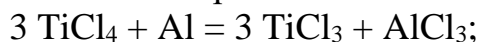
H_2O вводят в виде увлажненной $NaCl$.

Очистка медным порошком – наиболее эффективный и универсальный метод, обеспечивающий удаление не только ванадия, серы, но и частично органических соединений. Он прост в аппаратном оформлении. Восстановление протекает через стадию образования $CuTiCl_4$:



Получаемые медно-ванадиевые осадки содержат: Cu до 50 %; Ti 6–8 %; V 4–6 %; Cl – 45 %, остальное – кислород и примеси других элементов.

Вследствие высокой стоимости медного порошка стали применять для восстановления порошок алюминия. В этом случае:



Осадок, содержащий $VOCl_2$, $TiCl_3$, $AlCl_3$, направляется на извлечение ванадия. Отфильтрованный $TiCl_4$ содержит менее 0,01 % Al и V .

В зарубежной промышленной практике известен также сероводородный метод очистки. Суть этого метода состоит в том, что растворимые в $TiCl_4$ соединения ванадия и алюминия энергично взаимодействуют с H_2S , образуя нерастворимые осадки.

Ректификация является наиболее эффективным методом разделения и очистки веществ с заметно различающимся давлением паров при температуре процесса. Это процесс разделения примесей при помощи одновременно и многократно повторяемых частичных испарений и конденсаций.

Сущность этого процесса можно проследить при помощи $t - x - y$ диаграммы (рис. 1.19) на примере двухкомпонентной смеси. Нагревая исходную смесь состава x_1 до температуры кипения (точка a), получим находящийся в равновесии с жидкостью пар (точка b). Отбор и конденсация этого пара дают жидкость состава x_2 , обогащенную нижекипящим компонентом. Нагревая эту жидкость далее до температуры кипения (точка c), получим пар (точка b), концентрации которого дает жидкость с еще большей концентрацией нижекипящего компонента, имеющего состав x_3 , и т. д. В итоге можно получить жидкость (дистиллят), представляющую собой практически чистый нижекипящий компонент.

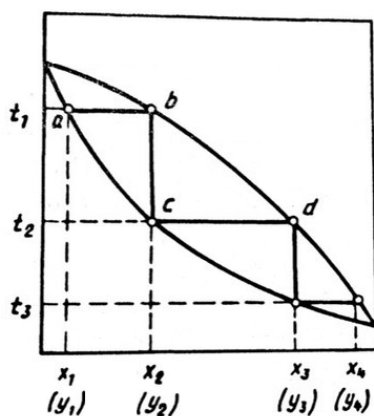


Рис. 1.19. Разделение бинарной смеси методом ректификации на $t - x - y$ диаграмме

Аналогично, исходя из паровой фазы, соответствующей составу жидкости x_4 , путем проведения ряда последовательных процессов конденсации и испарения можно получить жидкость, состоящую почти целиком из вышекипящего компонента.

Более наглядно процесс ректификации можно рассмотреть на схеме тарельчатой колонны (рис. 1.20). Колонна представляет собой вертикальную трубу, разделенную на множество равных отрезков горизонтально расположенными перегородками – тарелками. Каждая тарелка имеет большое число отверстий для прохода пара и переливные трубки для слива сконденсированной жидкости. На нижнюю тарелку поступает пар из испарителя, так называемого куба; на выходе из колонны пар направляется в дефлегматор, где конденсируется.

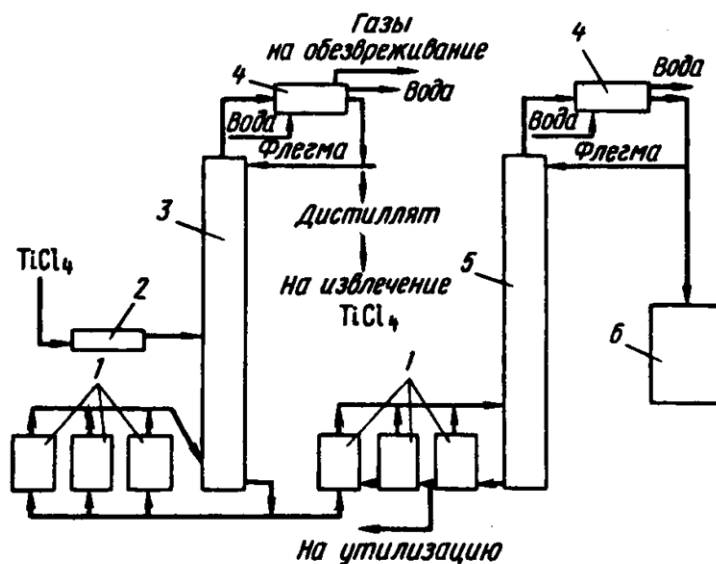


Рис. 1.20. Схема ректификации:

1 – кубы-испарители; 2 – подогреватель; 3 – ректификационная колонна; 4 – дефлегматор; 5 – дистилляционная колонна; 6 – бак очищенного тетрахлорида титана

Пусть концентрация жидкости на первой тарелке равна x_1 (по нижекипящему компоненту), а ее температура t_1 . В результате взаимодействия между жидкостью и паром, имеющим более высокую температуру, жидкость частично испаряется, причем в пар переходит преимущественно нижекипящий компонент, поэтому на следующую тарелку поступает пар с концентрацией нижекипящего компонента $y_1 > x_1$.

Испарение жидкости на тарелке происходит за счет тепла конденсации пара. Из пара конденсируется и переходит в жидкость преимущественно вышекипящий компонент, концентрация которого в поступающем на тарелку паре выше, чем в жидкости на тарелке. При равенстве теплот испарения компонентов бинарной смеси для испарения 1 моля нижекипящего компонента необходимо сконденсировать 1 моль вышекипящего компонента, т. е. фазы на тарелке обмениваются эквимольными количествами компонентов.

На второй тарелке жидкость имеет состав x_2 , содержит больше нижекипящего компонента, чем на первой и, соответственно, кипит при более низкой температуре ($t_2 < t_1$). Соприкасаясь с ней, пар состава y_2 частично конденсируется, обогащается нижекипящим компонентом и удаляется на расположенную выше тарелку, имея состав $y_2 > x_2$, и т. д.

Таким образом, пар, представляющий собой на выходе из куба-испарителя почти чистый вышекипящий компонент, по мере движения вверх все более обогащается нижекипящим компонентом и покидает верхнюю тарелку колонны в виде почти чистого нижекипящего компонента, который практически полностью переходит в паровую фазу на пути пара от куба-испарителя до верха колонны.

На выходе из колонны пар полностью конденсируют. Часть сконденсированной жидкости направляют на орошение колонны – эту жидкость называют *флегмой*; другая часть выводится из процесса – ее называют *дистиллятом*.

Флегма представляет собой почти чистый нижекипящий компонент. Однако, стекая по колонне и взаимодействуя с паром, она все более обогащается вышекипящим компонентом, конденсирующимся из пара. Когда жидкость достигает нижней тарелки, она становится практически чистым вышекипящим компонентом и поступает в куб-испаритель.

Исходную жидкость подают в среднюю часть колонны на ту тарелку, где концентрация удаляемой примеси в жидкости равна ее концентрации в исходной жидкости.

Питающая тарелка как бы делит колонну на две части, имеющие различное значение. В верхней части должно быть обеспечено возможно большее «укрепление» паров, т. е. обогащение их нижекипящим компонентом, чтобы с верха колонны выводились пары, близкие по составу к чистому нижекипящему компоненту, поэтому данная часть колонны называется *укрепляющей*. В нижней части колонны необходимо в максимальной степени

удалить из жидкости нижекипящий компонент, т. е. «исчерпать» жидкость для того, чтобы в куб-испаритель стекала жидкость, близкая по составу к чистому вышекипящему компоненту. Соответственно эта часть колонны называется *исчерпывающей*.

Основной характеристикой компонентов смеси, используемой при разделении методом ректификации, является коэффициент относительной летучести или коэффициент разделения. Он представляет собой отношение концентрации нижекипящей примеси и основного компонента в паровой и жидкой фазах в состоянии равновесия. Его рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{y_i / y_{\text{TiCl}_4}}{x_i / x_{\text{TiCl}_4}},$$

где x_i и y_i – мольная доля i -того компонента в жидкости и равновесном с ней паре;

x_{TiCl_4} и y_{TiCl_4} – мольная доля основного компонента TiCl_4 в жидкости и паре.

Коэффициент можно также рассчитать как отношение давления пара чистых компонентов: i и основного при одной и той же температуре.

Если $\alpha > 1$, то паровая фаза обогащается примесью; если $\alpha < 1$, то примесь концентрируется в кубовой жидкости. Ориентировочно α можно рассчитать по формуле:

$$\lg \alpha = \frac{9(t_{\text{TiCl}_4} - t_i)}{(t_{\text{TiCl}_4} + t_i)},$$

где t – температура кипения компонентов i -того и TiCl_4 , °C.

Системы, у которых коэффициент разделения во всем диапазоне концентраций компонентов сохраняется постоянным, называются *идеальными*. Такими обычно являются смеси веществ с близкими свойствами, например $\text{TiCl}_4 - \text{VOCl}_3$, $\text{TiCl}_4 - \text{SiCl}_4$, $\text{TiCl}_4 - \text{SnCl}_4$, $\text{TiCl}_4 - \text{CCl}_3\text{COCl}$, $\text{TiCl}_4 - \text{Si}_2\text{OCl}_6$ и др.

Идеальные системы подчиняются закону Рауля, согласно которому

$$p_i = x_i / p_i$$

где p – давление пара i -того компонента;

x_i – концентрация компонента в жидкости;

p'_p – давление пара чистого компонента.

Для идеальных бинарных систем концентрации компонентов в жидкости (x) и паре (y) связаны уравнением:

$$y_i = \frac{\alpha x_i}{1 + (\alpha - 1)x_i}.$$

Это уравнение называют уравнением фазового равновесия системы «жидкость – пар».

Чем выше коэффициент относительной летучести, тем более полно разделяются компоненты смеси. Вместе с тем эффективность разделения в большей степени зависит от соотношения между количеством стекающей жидкости и поднимающегося пара. Это соотношение называют *флегмовым числом*. Для укрепляющей части колонны флегмовое число равно отношению (К) количества флегмы к количеству дистиллята; для исчерпывающей части колонны – отношению суммарного количества флегмы к количеству питающей жидкости. Колонна имеет максимальную разделяющую способность, когда сконденсированный пар возвращается в колонну в виде флегмы, и питание близко к нулю.

Разделительную способность ректификационной колонны характеризуют числом теоретических тарелок для тарельчатых колонн или числом единиц переноса для насадочных колонн.

Теоретическая тарелка (теоретическая ступень разделения) представляет собой равновесное состояние между жидкостью и паром на тарелке и описывается вышеприведенным уравнением фазового равновесия. На основе этого уравнения находят необходимое число теоретических тарелок для разделения двойной смеси при работе колонны с полным возвратом флегмы (уравнение Фенске – Андервуда):

$$N = \frac{\lg \frac{y_i}{x_i} \left(\frac{1-x_i}{1-y_i} \right)}{\lg \alpha},$$

где x_i и y_i соответственно концентрация нижекипящего компонента в жидкости на нижней тарелке и в паре, уходящем с верхней тарелки, мольные доли.

При работе колонны в рабочем режиме, т. е. с непрерывным питанием и непрерывным отбором продуктов, число необходимых теоретических тарелок определяется не только концентрациями исходного и конечных продуктов, но и расходом исходной жидкости (т. е. производительностью колонны), степенью отбора продуктов и флегмовым числом. Эффективность разделения уменьшается с увеличением производительности колонны и уменьшением флегмового числа, которое прямо пропорционально энергетическим затратам на испарение жидкости.

Чем меньше коэффициент относительной летучести примеси, тем более высокое флегмовое число требуется для ее отделения, поэтому отделять близки кипящие примеси ректификацией неэкономично. Для таких примесей применяют химические методы очистки. В производстве тетрахлорида титана химическими методами отделяют хлорид алюминия и трихлорид ванадия.

Технологическая установка для ректификационной очистки тетрахлорида титана в непрерывном режиме состоит из двух последовательно работающих ректификационных колонн (рис. 1.20). Ректификационная колонна первой ступени предназначена для очистки от нижекипящих примесей. Она состоит

из двух частей: верхней, выше точки питания, укрепляющей и нижней, исчерпывающей. Тетрахлорид титана предварительно подогревают в трубчатом подогревателе до 60–135°C и подают в среднюю часть ректификационной колонны. При контактировании в колонне с восходящими парами тетрахлорида титана часть нижекипящих компонентов исходной смеси (SiCl_4 , COCl_2 и др.) испаряется и в виде пара поднимается вверх, контактируя с текущей вниз флегмой. В результате такого обмена из паров конденсируются TiCl_4 и вышекипящие компоненты (AlCl_3 , TiCl_2 и др.), пар обогащается нижекипящими компонентами, а текущая вниз флегма – вышекипящими. Из верха колонны пары, обогащенные тетрахлоридом кремния, фосгеном, неконденсирующимися газами (CO_2 , HCl , N_2 и др.) и другими нижекипящими примесями, поступают в трубчатый конденсатор-дефлегматор, охлаждаемый водой. Здесь происходит конденсация паров SiCl_4 , TiCl_4 и других соединений, которые частично в виде флегмы возвращаются в колонну на орошение. Часть сконденсированного продукта выводится из дефлегматора в виде легкокипящего дистиллята, из которого извлекают тетрахлорид титана и возвращают обратно в цикл. При конденсации в дефлегматоре накапливаются неконденсируемые газы: CO_2 , N_2 , O_2 , COCl_2 , которые через гидрозатвор подаются на обезвреживание от фосгена и выбрасываются через трубку в атмосферу.

На первой ступени ректификации происходит очистка TiCl_4 от неорганических соединений водорода, углерода, серы, фосфора, молекулярных газов, соединений кремния (кроме $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$), органических соединений (кроме ароматических углеводородов).

Все остальные примеси, вышекипящие, концентрируются в кубах колонны ректификации первой ступени и непрерывно выводятся в кубы колонны ректификации второй ступени, которая и предназначена для очистки от вышекипящих соединений: хлороксида титана, хлоридов железа и алюминия, $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, ароматических углеводородов. Ректификационная колонна второй ступени состоит только из укрепляющей части. Испарившийся в кубах-испарителях тетрахлорид титана поступает в нижнюю часть колонны и поднимается вверх, встречая стекающий поток флегмы. Здесь также происходит массообмен между паром и жидкостью, в результате чего пары обогащаются нижекипящим компонентом, в данном случае тетрахлоридом титана, и отводятся вверху колонны в кожухотрубный теплообменник-дефлегматор. В дефлегматоре конденсируется чистый тетрахлорид титана. Часть его как готовый продукт выводят в баки-сборники готового продукта; другую часть подают на орошение колонны в качестве флегмы. Возможен вариант, когда в дефлегматоре конденсируют только часть паров, соответствующую количеству флегмы. Тогда неконденсированные пары направляют для конденсации и охлаждения в специальный холодильник. В результате работы колонны в кубах-испарителях накапливается хлороксид

титана и другие вышекипящие примеси, которые непрерывно или периодически выводят из кубов и направляют на утилизацию с целью извлечения тетрахлорида титана.

В производстве тетрахлорида титана применяют насадочные и тарельчатые ректификационные колонны. В качестве насадки используют керамические кольца Рашига. В тарельчатых колоннах используют два вида контактных устройств: провальные решетчатые тарелки и ситчатые тарелки с переливом. Схема работы тарелок показана на рис. 1.21.

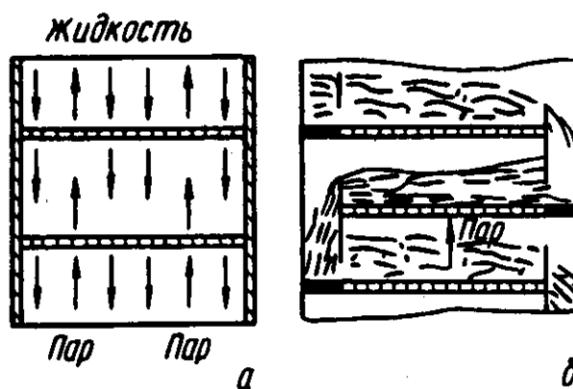


Рис. 1.21. Схема работы решетчато-провольной тарелки (а) и ситчатой тарелки с переливом (б)

Решетчатые тарелки изготавливают либо фрезерованием щелей различной длины в металлическом листе, либо штамповкой в листе щелей одинаковых размеров. Фрезерованные тарелки перед установкой в колонну собирают в кассеты по 5–15 шт. в каждой.

Ситчатая тарелка представляет собой плоский перфорированный лист с переливным устройством для жидкости; устройство имеет вид планки с регулируемой высотой. Между сливной перегородкой вышележащей тарелки и переливной планкой создается гидрозатвор.

По сравнению с решетчатыми тарелками сетчатые более сложны и трудоемки в изготовлении. Однако эти тарелки имеют более высокий КПД, который к тому же в широком диапазоне паровой нагрузки остается практически постоянным. Особенностью колонн для ректификационной очистки TiCl_4 является высокая герметичность. Поскольку тетрахлорид титана неэлектропроводен, его нагревают в кубах-испарителях открытыми нихромовыми спиралями.

Для конденсации паров тетрахлорида применяют два типа конденсаторов-дефлегматоров: водоохлаждаемые кожухотрубные и аппараты воздушного охлаждения (вертикальные или горизонтальные). Водоохлаждаемые дефлегматоры имеют существенные недостатки: малый срок службы (не более одного года), возможность попадания воды в трубы с TiCl_4 и в колонну.

Аппараты воздушного охлаждения служат 10–12 лет, не вызывают аварийных ситуаций. Несмотря на большие габариты, обусловленные значительно меньшим коэффициентом теплопередачи воздух – металл (49–80 кДж/(м²·ч·°C)) они более выгодны. Пример конструкции такого аппарата показан на рис. 1.22.

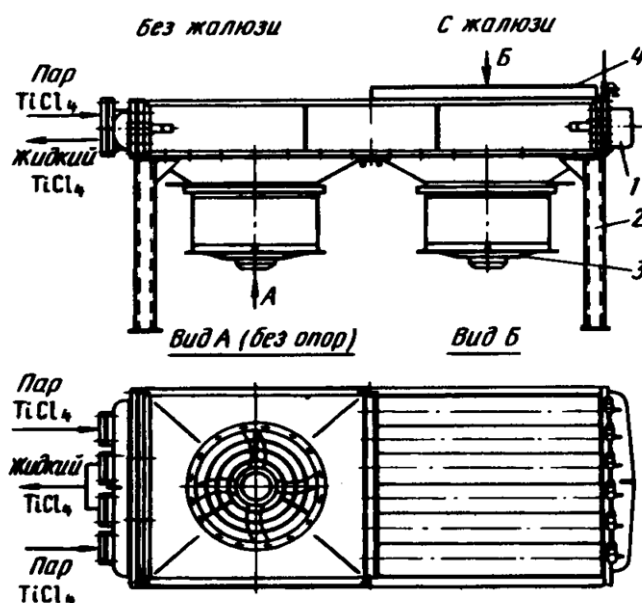


Рис. 1.22. Аппарат воздушного охлаждения, применяемый при ректификации в качестве конденсатора-дефлегматора: 1 – секция с ребристыми трубами; 2 – стойка; 3 – осевой вентилятор; 4 – жалюзи для регулирования расхода воздуха

Для ректификации обычно применяют стальные колонны с дырчатыми либо провальными щелевыми тарелками. Ширина щели тарелок 3 мм, а площадь живого сечения щелей 17–19 % от площади тарелки. Расстояние между тарелками 250–350 мм. Общее число тарелок – от 30 до 40 штук. При диаметре колонны 600 мм и флегмовом числе в отгонной части, равном 3–4, ее производительность по очищенному четыреххлористому титану составляет 2,5 т/ч.

На первой стадии отделяют тетрахлорид титана от примеси кремния (температура кипения SiCl_4 58°C) и других летучих примесей, поддерживая в верхней части колонны температуру паров 132–135°C. Температура в кубе колонны 140–150°C. Кубовый остаток, содержащий TiCl_4 и примеси высококипящих хлоридов и оксихлоридов, поступает во вторую колонну, в верхней части которой поддерживают температуру 134–135°C, в нижней 137–138°C. Отбираемый дистиллят – чистый тетрахлорид титана. Примеси высококипящих хлоридов остаются в кубовом остатке [9].

Очищенный тетрахлорид титана содержит 10^{-3} – 10^{-5} % примесей (предел чувствительности спектрального анализа). Извлечение титана из технического тетрахлорида в очищенный – 96 %. Схема контроля процесса ректификации показана на рис. 1.23.

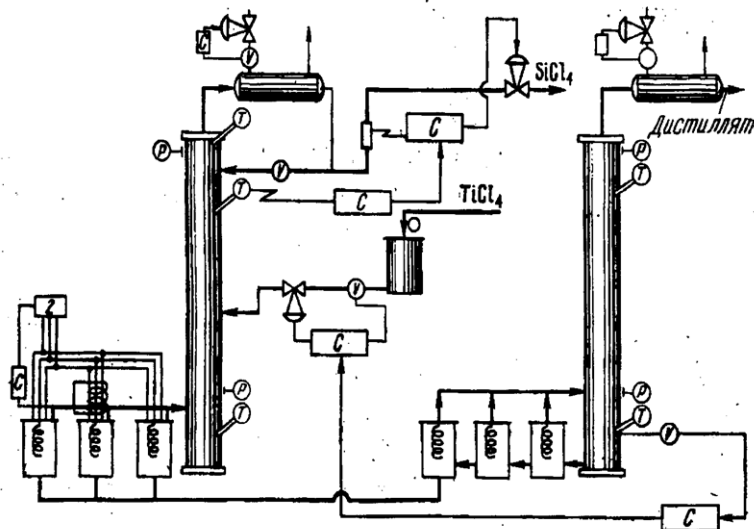


Рис. 1.23. Схема контроля и управления аппаратурно-технологической схемой ректификации и дистилляции: Р – давление; Т – температура; V – расходомер; У – уровнемер; С – регулятор

Источники примесей в губчатом титане приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Загрязнение губчатого титана примесями [9]

Источник или причина загрязнения губчатого титана	Количество вносимой примеси, % от общего содержания в губчатом титане				
	O	N	Fe	C	Si
TiCl ₄	1	3	1–2	60	20–30
Магний	45–60	10–15	70	25–30	60
Аргон	1	1	–	–	–
Негерметичность аппаратуры	4–6	35–45	–	–	–
Материал аппаратуры	–	–	25–30	–	–
Увлажнение губки	7–10	–	–	–	–
Нерасшифрованные	30–40	35–45	–	10–15	15

Основными источниками примесей в губчатом титане являются магний, материалы аппаратуры, негерметичность аппаратуры.

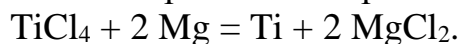
1.8. СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА

Получение чистого металлического титана связано со значительными технологическими трудностями вследствие высокой химической активности этого металла. Реакция взаимодействия титана с кислородом, азотом, углеродом, оксидами углерода и парами воды протекают с большой убылью энергии Гиббса. Поэтому процессы восстановления и плавки металла проводят в герметичной аппаратуре в атмосфере инертных газов (аргон, гелий) или

в вакууме. Одно из важнейших условий – высокая чистота исходного соединения и применяемого восстановителя [10].

Восстановление тетрахлорида титана магнием.

Магниетермическое производство титана основано на реакции [11]:



Первые представления о механизме восстановительного процесса сложились под влиянием результатов лабораторных исследований Уотмана и др. Было установлено, что первоначально образование губки начинается на стенке реактора на уровне зеркала расплавленного магния. С течением времени происходит рост губки вверх и к центру реактора. Было высказано мнение, что основное взаимодействие происходит на поверхности губки между TiCl_4 и жидким магнием, который за счет капиллярных сил диффундирует в губчатой массе, выходя на ее поверхность. Образующийся MgCl_2 стекает по поверхности вниз на дно аппарата. Определяющая роль поверхностных явлений была обоснована опытами, в которых в реакционное пространство аппарата в вертикальном положении помещали стальные стержни: часть из них была приварена ко дну реактора и выступала над уровнем жидкого магния. Другая часть была приварена к крышке реактора так, чтобы их торцы не касались уровня магния. Губка титана образовалась только на тех стержнях, которые выступали из магния над расплавом. Схема приведена на рис. 1.24.

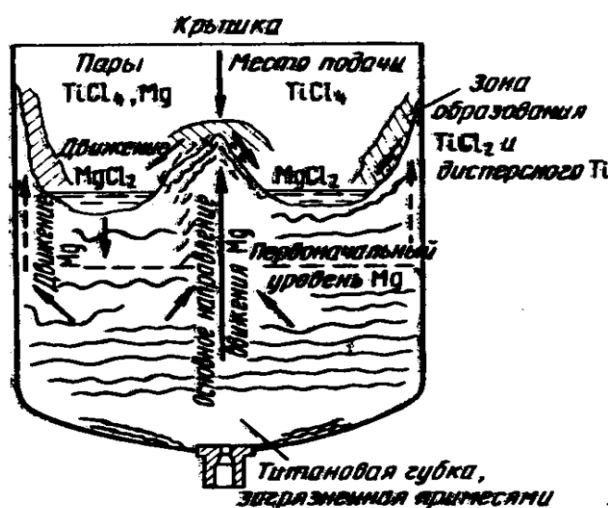


Рис. 1.24. Схема процесса восстановления TiCl_4 в промышленном реакторе

Аппаратурное оформление и технология процесса восстановления обуславливается специфическими свойствами титана и магния, а именно: титан в нагретом состоянии активно взаимодействует с кислородом, азотом, углеродом, парами воды. Кроме того, при нагреве выше 1000°C титан с железом образует легкоплавкую эвтектику; восстановление четыреххлористого титана магнием сопровождается выделением большого количества тепла, которое требуется отводить от аппарата; поскольку в процессе восстановления

количество образующегося хлорида магния по объему в 10,4 раза превышает количество образующегося титана, то для обеспечения максимального использования емкости аппарата хлористый магний необходимо удалять; контакт четыреххлористого титана и расплавленного магния с воздухом при их введении в аппарат недопустим как с точки зрения их загрязнения, так и по условиям техники безопасности. Поэтому необходимо обеспечить условия герметичной их загрузки в аппарат.

В настоящее время для производства титана используются герметичные аппараты, изготовленные из нержавеющей стали, оборудованные устройствами для загрузки магния и четыреххлористого титана, а также слива хлористого магния. Аппарат помещают в печь, оснащенную воздушным коллектором для охлаждения реакционной зоны аппарата. Процесс восстановления ведут в защитной атмосфере инертного газа – гелия или аргона.

Сложилась следующая практика и последовательность выполнения основных технологических операций. Восстановитель одновременно загружают в заполненный инертным газом реактор с таким расчетом, чтобы обеспечить потребность всего цикла восстановления. Затем на поверхность магния осуществляется непрерывная регламентированная подача четыреххлористого титана. Образующийся хлористый магний, имеющий по сравнению с магнием больший удельный вес, опускается на дно реактора, поднимая тем самым уровень металлического магния. Для удаления хлористого магния необходимо поддерживать температуру образующихся продуктов восстановления несколько выше точки плавления хлорида (712°C). Для интенсификации высокоэкзотермического процесса необходимо интенсивное охлаждение реактора. Таким образом, возникает задача создания такой конструкции печи и системы охлаждения реактора, которые могут удовлетворить противоречивым требованиям технологии: интенсификации теплоотвода от аппарата при поддержании на его поверхности достаточно высокой температуры. Трудности возникают также из-за того, что основной очаг тепловыделения, находящийся вблизи границы раздела конденсированной и парогазовой фаз, в связи с накоплением в реакторе продуктов восстановления и периодическими сливами хлористого магния меняет свое расположение.

Титановую губку извлекают из реторт пневматическими зубилами. Иногда в нижней части перед восстановлением кладут толстое ложное дно, которым выдавливают содержимое перевернутой реторты с помощью штока гидравлического пресса. Отделив часть загрязненную окислами, губку дробят на особых зубчатых и дисковых машинах и разделяют на фракции по крупности.

Взаимодействие тетрахлорида титана с магнием начинается при 300°C , но при этой температуре реакция протекает с небольшой скоростью. Приемлемой для промышленных условий является такая скорость начала процесса, которая развивается при температурах $>800^{\circ}\text{C}$. При таких

температурах магний и образующийся хлорид магния в течение всего процесса находятся в жидком состоянии, в этом случае возможно разделение этих веществ и нормальное проведение процесса. Если магний залит в реактор при температуре $<800^{\circ}\text{C}$, то перед началом процесса восстановления необходимо вводить в реактор тепло. В течение процесса на 1 кг получаемого титана выделяется -687 МДж тепла. Тепло необходимо отводить, иначе температура в реакторе будет быстро возрастать.

Для повышения скорости процесса желательно, чтобы температура в зоне реакции была по возможности высокой. В центральных зонах реактора можно допустить развитие высоких температур, но в тех местах, где титан, магний и тетрахлорид титана контактируют со сталью, увеличение температуры выше определенных пределов недопустимо. Если сталь находится в контакте с магнием и тетрахлоридом титана при температуре $>900^{\circ}\text{C}$, получаемый титан загрязняется железом. Самым опасным является взаимодействие стали с титаном при высоких температурах. Железо с титаном образует сплав с температурой плавления 1085°C . Следовательно, если температура в каком-то месте стальной стенки реактора поднимается выше 1085°C , реактор в этом месте проплавится.

В связи с изложенным процесс ведут при строго определенной температуре стенки реактора.

Механизм формирования блока реакционной массы в промышленном реакторе можно представить следующим образом. В первый период титановая губка образуется в основном на поверхности расплава и опускается на дно вместе с хлоридом магния. Образуясь на поверхности, губка «впитывает» в себя и магний, и хлорид магния, конденсирующийся вследствие интенсивного отвода тепла губкой в расплав. Тепло конденсации расходуется на испарение магния. Вследствие недостатка восстановителя, который может возникнуть начиная с определенного периода процесса, губка «впитывает» и дихлорид титана, растворяющийся в хлориде магния. Дихлорид титана может образовываться в результате вторичной реакции тетрахлорида титана с уже имеющимся в реакторе титаном. Попадая под верхние слои реакционной массы, губка встречает поток магния, направленный в зону реакции. Магний восстанавливает дихлорид титана и вытесняет хлорид магния из мелких пор губки. Это подтверждается соотношением количества магния и хлорида магния: в верхней зоне оно составляет 2:1, в средней 4:1, в нижней 10:1. Таким путем формируется мелкопористая губка. Несмотря на наличие мелких пор, реакционная масса из средней зоны сепарируется быстрее, чем из верхней зоны. Мелкие поры в средней зоне заполнены в основном магнием, а в верхней зоне хлоридом магния.

По мере уплотнения губки в результате вторичной реакции доступ магния в зону реакции затрудняется, и процесс постепенно замедляется, переходя во вторую стадию. Кроме того, на затухание влияет еще и то обстоятельство,

что к концу процесса почти весь оставшийся магний находится в порах губки и удерживается в них силами смачивания.

Блок губки занимает почти все сечения реактора (рис. 1.24). В центре это монолитная масса, у стенок более рыхлая, слоистая. Это означает, что процесс протекает не только в центре, но и по всему сечению. Периферийные зоны блока формируются по той же схеме, что и центральные, только магния сюда поступает обычно меньше. В этих зонах расположены основные русла, по которым стекает хлорид магния. Во время проведения некоторых сливов структура блока нарушается (губка оседает, нарушается «мост» во второй стадии процесса и пр.). Вследствие этого на периферии образуются также русла, по которым магний интенсивно поступает к поверхности губки. Такое положение подтверждается резким повышением температуры в отдельных местах периферийной зоны во второй стадии процесса [12].

Рассмотренный процесс является полунепрерывным, точнее – периодически-непрерывным, циклическим. О его жизнеспособности свидетельствуют следующие положительные факторы:

- 1) сравнительная простота конструктивного оформления;
- 2) возможность предварительного рафинирования магния до начала процесса в том же реакторе;
- 3) возможность отделения основного количества хлорида магния перед последующим процессом – вакуумной сепарацией;
- 4) приемлемая производительность, которая может в дальнейшем возрасти;
- 5) хорошее сочетание процессов восстановления и вакуумной сепарации, осуществляемых в одной реторте;
- 6) высокий выход металлического титана, приближающийся к стехиометрическому.

Аппаратура процесса восстановления

Аппарат восстановления (реактор) является основным технологическим оборудованием передела. Он конструктивно тесно связан с последующим переделом – вакуумной сепарацией, поскольку в магниетермическом процессе поочередно выполняет роль реактора (в процессе восстановления), муфеля и конденсатора (в процессе вакуумной сепарации).

На рис. 1.25 схематически показано устройство аппарата восстановления.

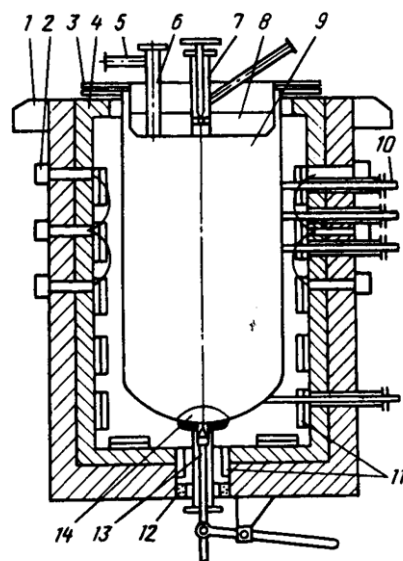


Рис. 1.25. Схема аппарата восстановления, помещенного в печь:

1 – опора печи; 2 – коллекторы подачи и отвода воздуха; 3 – водоохлаждаемое фланцевое соединение; 4 – футеровка печи; 5 – штуцер вакуумирования и подачи аргона; 6 – узел заливки магния; 7 – узел подачи $TiCl_4$; 8 – крышка реактора; 9 – реторта; 10 – контактные термометры (термощупы); 11 – нагреватели; 12 – песочный затвор; 13 – шток сливного приспособления; 14 – ложное днище

Реактор — это цилиндрическая стальная реторта с фланцем и сферическим днищем. В таком исполнении конструкция устойчива, технологична в изготовлении, удобна в эксплуатации. Легированная сталь, из которой обычно изготавливают реторты, необходима главным образом для уменьшения окисления наружных стенок реактора, которые продолжительное время контактируют с воздухом при высоких температурах. Кроме того, несколько снижается опасность загрязнения титана железом. Применение хромоникелевых сталей обеспечивает получение высококачественного металла и достаточно продолжительную службу реактора.

Материал реактора должен обладать хорошей свариваемостью, сварные швы – стойкостью в указанных условиях.

Циклические тепловые удары приводят к знакопеременным пластическим деформациям. Такие условия возникают в периоды подачи охлаждающего воздуха, когда температурный перепад по толщине стенки достигает 70°C (наружная температура 850°C).

Реактор может быть выполнен из двух самостоятельных деталей – реторты и стакана, который в нее вставляется на время процесса и извлекается вместе с продуктами после охлаждения.

Показатели эксплуатации реактора в значительной степени зависят от соотношения его высоты к диаметру. При малом значении этого

соотношения уменьшается коэффициент использования объема реактора, при большом – усложняется операция извлечения блока титановой губки.

С увеличением диаметра реактора и уменьшением его высоты процесс ускоряется, так как при этом расширяется центральная зона интенсивной реакции и улучшаются условия транспортировки магния и хлорида магния внутри реактора, снижается расход электроэнергии в процессе восстановления, потому что нижние зоны и сливное устройство при этом прогреваются за счет теплоты процесса.

Крышка служит в основном для герметизации реактора. Кроме того, она выполняет роль теплового экрана при нагреве реактора и теплоотводящего элемента при протекании реакции. Герметизация соединения крышки с реактором осуществляется при помощи резиновой прокладки, зажатой между водоохлаждаемыми фланцами крышки и реактора. Монтаж и демонтаж крышки на болтовых соединениях несложен. Одним из преимуществ конструкции вогнутой крышки (рис. 1.25) является то, что через нее можно отводить из реактора значительное количество тепла, а это позволяет существенно ускорить ведение процесса.

Узел загрузки магния. На рис. 1.26 показан один из вариантов подсоединения тигля с жидким магнием к реактору в период заливки. Такая конструкция надежно предохраняет магний от контакта с воздухом в период загрузки.

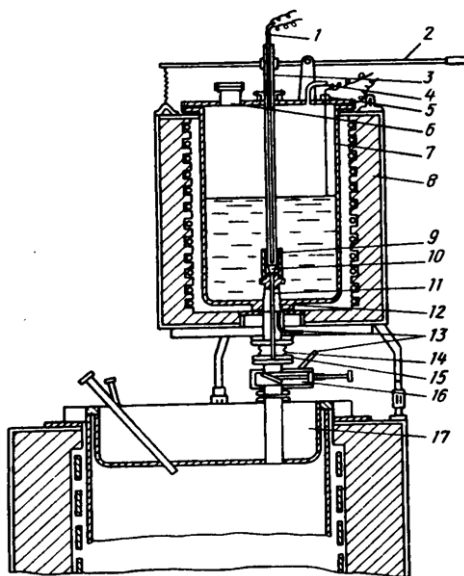


Рис. 1.26 Устройство для загрузки расплавленного магния в реактор [11]:

- 1 – термopapa; 2 – управление штоком; 3 – шток; 4 и 13 – штуцеры подачи аргона; 5 – контактный уровнемер; 6 – патрубок загрузки магния; 7 – тигель; 8 – футеровка; 9 – стакан; 10 – запорная игла; 11 – сливная труба; 12 – теплоизоляция; 14 – пружинный компенсатор; 15 – фланцевое соединение; 16 – задвижка; 17 – крышка реактора

Узел слива хлорида магния. Механическое запорное приспособление (рис. 1.26) состоит из стального штока с шарообразной головкой и конусного

гнезда в днище реторты. Для предотвращения попадания титановой губки на запирающие контактные поверхности над сливным приспособлением устанавливают ложное дно. После установки реактора в печь и заполнения его аргоном запорный шток соединяют с узлом управления сливом, например с пневмоцилиндром. Применяют также бесштоковые приспособления для слива хлорида магния «с замораживанием» (рис. 1.27), однако управлять таким устройством сложно.

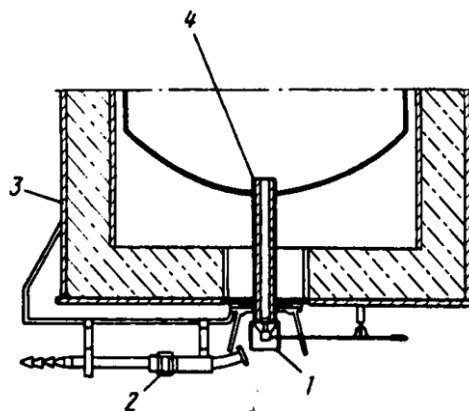


Рис. 1.27. Бесштоковое сливное приспособление:
1 – рычаг; 2 – горелка; 3 – печь; 4 – сливная труба

Тепло продуктов реакции полностью фигурирует и в статьях расхода, так как продукты реакции в итоге удаляются из реактора и это тепло теряется. Количество тепла, получаемое за счет электроэнергии и самого процесса, равно количеству тепла, уносимому искусственным и естественным охлаждением (третья статья расхода).

Эти данные показывают, что принудительное охлаждение стенок реактора играет большую роль в отводе тепла реакции. Тем не менее значительная часть тепла отводится через крышку и фланец реактора. Много энергии расходуется на подогрев нижних зон реактора, хотя для этой цели целесообразно было бы использовать теплоту экзотермической реакции. В табл. 1.11 приведен баланс по исходным веществам и полученным продуктам. Теоретический расход магния на 1 т титана составляет 1020 кг, тетрахлорида титана – 3960 кг. При этом получается 3980 кг хлорида магния.

Таблица 1.11

Тепловой баланс процесса восстановления

Статья	Количество тепла, %	Статья	Количество тепла, %
Приход		Расход	
Электроэнергия	22,8	Энтальпия реакционной массы	8,7
Теплота процесса	42,0	Энтальпия слитого хлорида магния	26,5

Продолжение таблицы 1.11

Статья	Количество тепла, %	Статья	Количество тепла, %
Приход		Расход	
Тепло продуктов реакции:э		Тепло унесенное:	
титана	3,2	воздушным охлаждением	26,1
хлорида магния, оставшегося в реакционной массе	0,7	водяным охлаждением	13,0
сливаемого хлорида магния	26,5	теплоотдачей с элементов конструкции	25,7
магния, оставшегося в реакционной массе	4,8		
Итого	100	Итого	100

Коэффициент использования магния здесь принят равным 65 %, коэффициент слитого в процессе восстановления хлорида магния 96 %, им можно пренебречь. Передача тепла внутри капилляров излучением также мала, так как температура блока в этот период не превышает 750°C.

Процесс внешнего переноса тепла от поверхности реакционной массы в конденсатор протекает как передача лучистой энергии и движения нагретой парогазовой смеси. Материальный баланс процесса получения титановой губки приведен в таблице 1.12.

Таблица 1.12

Материальный баланс процесса получения титановой губки [11]

Продукт	Кол-во кг	Продукт	Кол-во кг
Приход		Расход	
Титан	1000	Тетрахлорид титана	3960
Хлорид магния, слитый в процессе восстановления	3820	Магний	1570
Хлорид магния в конденсате	160		
Магний в конденсате	550		
Итого	5530	Итого	5530

Чем больше количество подведенного тепла, тем быстрее повышается температура в слое реакционной массы и тем выше скорость испарения. При быстром нагревании отводится больше летучих и затрачивается больше тепла на испарение, по мере удаления летучих снижается давление паров компонентов, в результате уменьшается скорость испарения. Это вновь приводит к повышению температуры и т. д. Следовательно, в системе возникает

саморегулирование процесса отгонки. Такой процесс называется автотермическим.

По характеру изменения температуры центральной точки блока реакционной массы можно судить о наступлении той или иной стадии процесса и дать оценку эффективности сепарации в аппаратах различных геометрических размеров.

На рис. 1.28 представлена диаграмма сепарации реакционной массы при различных давлениях. В приведенном интервале давлений (0,1–266 Па) в первый период процесса скорость его не зависит от давления (все кривые сливаются). Разница отчетливо проявляется во время достижения «полной» отгонки.

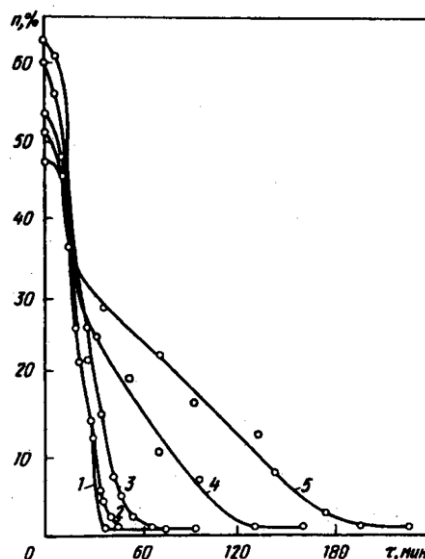


Рис. 1.28. Зависимость отношения массы недосепарированного магния и хлорида магния MgCl_2 к массе губки p от времени τ и давления $p, \text{Па}$: 1 — 0,1; 2 — 10; 3 — 50; 4 — 133; 5 — 266

К технологическим приемам, при помощи которых можно интенсифицировать процесс сепарации, можно отнести: просверливание блока реакционной массы в центре после восстановления, получение при восстановлении крупнопористой губки.

Из изложенного следует, что особенности технологического режима и конструктивного оформления процесса вакуумной сепарации обусловлены структурой губчатого титана и параметрами процесса восстановления.

Процесс сепарации заканчивается тогда, когда вся губка прогрета до максимально возможной температуры. Исходя из этого, об окончании процесса можно судить по достижении этой температуры в той точке реакционной массы, которая прогревается в последнюю очередь. Такой точкой обычно является середина поверхности блока реакционной массы. Однако этот параметр не всегда достаточно надежен.

Вторым, более точным методом определения окончания процесса является метод измерения давления газов в реторте после отключения вакуумной линии. На рис. 1.29 показано давление в реторте и температура в некоторых точках. Процесс сепарации был прекращен в тот момент, когда температуры во всех точках поверхности блока (t_1 , t_2 и t_3) сравнялись. На кривой давления векторами a_1 , a_2 , a_3 и a_4 обозначены давления, которые достигаются в реторте через 3 мин после перекрытия вакуумного вентиля. Последний вектор a_4 направлен вниз, в этот момент после перекрытия вентиля давление не увеличилось, а уменьшилось. Следовательно, был такой момент, когда давления в реторте и в вакуумной линии были равны и движения газов ни в ту, ни в другую сторону не происходило. Этот момент принято называть точкой поворота газового потока. Данная точка c на кривой давления находится в районе пересечения кривой давления линией, соединяющей концы векторов a_3 и a_4 . Точка поворота газового потока определяет окончание процесса сепарации. Газовый поток поворачивается вследствие того, что прекращается выделение газов (в основном водорода) из губки, которое происходит в течение всего процесса, и тогда губка начинает поглощать газы, натекающие в реторту через неплотности. Давление в реторте (вектор a_4) в этот момент становится меньше, чем в вакуумной линии.

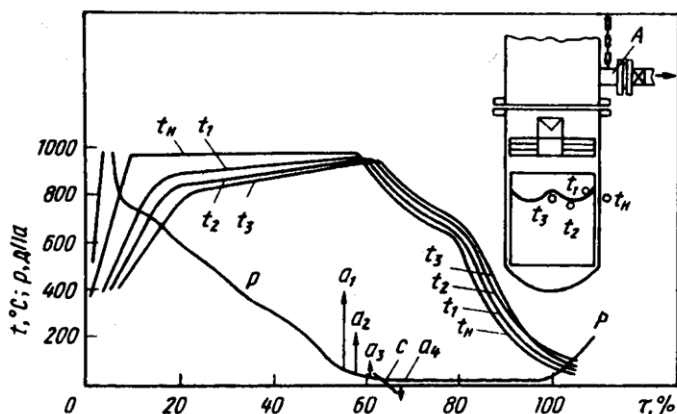


Рис. 1.29. Определение момента окончания сепарации по изменению температуры и давления в аппарате: A — место замера давления; t — места замера температур

Дальнейший ход кривой давления свидетельствует о том, что давление в реторте начинает возрастать только после того, как температура губки станет $< 200^\circ\text{C}$. Тогда губка перестает поглощать натекающие в реторту газы.

Аппаратура для вакуумной сепарации

К основным элементам аппарата вакуумной сепарации относятся реторта с реакционной массой, печь, конденсатор и теплоизоляционный экран. Схема аппарата сепарации показана на рис. 1.30.

Реторта (или муфель) с реакционной массой является нагреваемой частью аппарата. Высота муфеля должна обеспечивать равномерное распределение температур по его рабочей части, т. е. в зоне, где находится

титановая губка. При небольшой высоте муфеля перепад температур, который должен быть между муфелем и конденсатором, должен быть создан на очень небольшом отрезке высоты. Это возможно только при усиленном нагреве верхней части муфеля вблизи холодного фланца, что влечет за собой большие потери тепла. При отсутствии усиленного нагрева верхней части муфеля тепловой экран зарастает конденсатом.

Печь. Для сепарационной печи наиболее целесообразен электрический обогрев: нагреваемый электрическим током муфель удобнее помещать в вакуумированную печь. Если применять печь с газовым обогревом, то в ней невозможно создать контрвакуум, и необходимо изготовлять толстостенный муфель из жаропрочной стали.

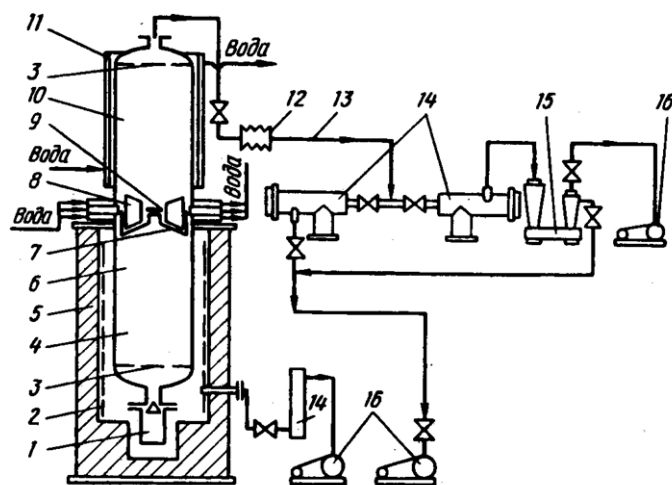


Рис. 1.30. Схема аппарата вакуумной сепарации:

- 1 – вакуумный колпак; 2 – нагреватели печи; 3 – ложное днище; 4 – реакционная масса;
 5 – электропечь; 6 – реактор; 7 – крышка реактора; 8 – теплоизоляционный экран;
 9 – легкоплавкая заглушка; 10 – реторта – конденсатор; 11 – охладитель конденсатора;
 12 – компенсатор трубопровода; 13 – вакуумпровод; 14 – вакуумная ловушка; 15 – бустерный вакуумный насос; 16 – золотниковый вакуумный насос

Расположение электрических нагревателей в печи, системы контроля и регулирования температуры должны обеспечивать максимально равномерное распределение температуры на рабочей поверхности муфеля. Мощность печи должна обеспечивать нагрев стенки муфеля до температуры выдержки в возможно короткий срок. Наибольшая мощность требуется при нагреве реакционной массы. В период постоянной скорости отгонки потребление энергии несколько снижается, а затем в период снижения скорости печь расходует примерно треть первоначальной мощности (мощность холостого хода).

Для сепарации 1 тонны губки теоретически требуется 1500 кВт·ч электроэнергии. Практически ее расходуется в 3–4 раза больше. Такой низкий КПД печи объясняется периодичностью процесса, а также длительной отгонкой

последних порций хлорида магния, когда почти вся энергия расходуется на восполнение потерь тепла через футеровку и конденсатор.

Экран является тепловой изоляцией между реакционной массой и конденсатором. Он создает препятствие излучению тепла из муфеля в конденсатор и на фланцы, которыми конденсатор состыкован с муфелем.

Конденсатор. Охлаждаемая поверхность конденсатора должна быть достаточной для отвода тепла, приносимого осаждающимися магнием и хлоридом магния. Очень интенсивное охлаждение поверхности осаждения приводит к образованию тонкодисперсного магния, который способен к самовозгоранию. Замедление отвода тепла также нежелательно, поскольку отвод тепла является основной функцией конденсатора, способствующей ускорению процесса. Для удобства разгрузки и предотвращения образования самовозгорающегося конденсата иногда в конденсатор вставляют обечайку-осадитель, где осаждается основное количество паров.

По мере осаждения паров и утолщения осадка охлаждаемая поверхность нагревается вследствие затруднения отвода тепла.

Сложной операцией является разгрузка конденсатора, поэтому в аппаратах, где конденсат не расплавляется, непосредственно в конденсаторе-реторте предусматривают приспособление, упрощающие разгрузку обечайки (сектора и др.).

При демонтаже реторты конденсат не должен осыпаться в отсепа-рированную губку.

При выборе конструкции сепарационного аппарата важное значение имеет положение конденсатора: он может быть расположен сверху, снизу или сбоку по отношению к печи и муфелю. Конденсатор, расположенный сбоку, имеет серьезный недостаток: в этом случае необходим обогреваемый паропровод, по которому пары магния и хлорида магния должны поступать из муфеля в конденсатор. Вакуумные уплотнения должны быть также обогреваемыми, что усложняет конструкцию конденсатора.

В аппарате с нижним конденсатором часть магния и хлорида магния из реакционной массы можно выплавить. На это требуется меньше тепла и времени, чем на испарение в случае сепарации в аппарате с верхним конденсатором. При разгрузке нет опасности загрязнения губки осыпавшимся конденсатом. Однако выигрыш в расходе электроэнергии и в производительности аппарата получается не столь значительным, как представляется, потому что основная часть времени в процессе сепарации тратится на отгонку последних порций хлорида магния, а этот период в обоих аппаратах по продолжительности одинаков. Существенный недостаток аппаратов с нижним конденсатором состоит в необходимости применения колпаковых съемных печей сложной конструкции.

Приготовление однородных по химическому составу товарных партий губчатого титана – важная технологическая операция. Трудность усреднения

состоит в том, что фракционный состав товарной партии имеет широкий диапазон крупности кусков, существенно различающихся химическим составом и механическими свойствами. Для усреднения состава используют различные смесители и гомогенизаторы, не имеющие движущихся перемешивающих органов, способных вызвать искрение и возгорание губчатого титана. Применяют барабанные смесители периодического действия, гравитационные смесители непрерывного действия – бункерные, лотковые, конусные распределители.

Требования к устройствам для транспортировки и дозирования кускового материала связаны со свойствами губчатого титана и относятся в основном к материалу, из которого должны изготавливаться детали, соприкасающиеся с губчатым титаном: материалы не должны вызывать искрения и возгорания его при трении и должны быть способны длительное время работать в присутствии мелких частиц губки на трущихся поверхностях.

Для блоков губчатого титана и крупных кусков целесообразно использовать манипуляторы, толкатели и адресователи. Наиболее подходящий агрегат для обращения с крупным материалом – манипулятор типа «механическая рука». Для средних и мелких кусков губчатого титана (крупностью <100 мм) можно использовать ленточные транспортеры и элеваторы. С целью сокращения протяженности транспорта применяют вибротранспортеры.

От правильного выбора и расчета размеров бункеров, затворов и питателей зависит непрерывность и равномерность подачи губчатого титана в технологическом потоке. Для предотвращения сводообразования устанавливают побудители (вибраторы и пр.). Беспрепятственное естественное истечение сыпучих материалов происходит благодаря соответствующим размерам выпускных отверстий, принятым в результате эксплуатации.

Титановую губку после усреднения упаковывают в герметичную или пылевлагонепроницаемую тару: бочки вместимостью 250 л или контейнеры вместимостью 500 л. Тара с продукцией может быть заполнена инертным газом для улучшения сохранности качества титана.

На рис. 1.31 приведена аппаратурно-технологическая схема переработки блоков губчатого титана в товарную продукцию.

Учитывая особенности строения губчатого титана, его физико-химические и механические свойства, при его переработке в товарную продукцию необходимо выполнять следующие условия:

- 1) предотвращать контакт блоков губки и ее кусков с возможными источниками загрязнения: окалиной, маслом с оборудования, обломками инструмента, грязью на транспортных средствах и пр.;
- 2) рационально разделять блок губки на категории, различающиеся по качеству;

-

1 – реактор с губкой; 2 – пресс для выталкивания блока губки из реторты; 3 – пресс крупного дробления; 4 – транспортировочный конвейер; 5 – дискозубчатая дробилка; 6 – щековая дробилка; 7 – сортировочный конвейер; 8 – грохот; 9 – пробоотборник; 10 – усреднитель; 11 – воздушный классификатор; 12 – инструмент для очистки блока губки от пленок и загрязнений; 13 – контейнер; 14 – распределитель по упаковочным местам

На завершающем этапе производства товарной продукции необходимой операцией является сортировка, вызванная тем, что, несмотря на визуальный контроль на всех предшествующих операциях, в дробленном материале могут присутствовать в небольшом количестве куски губчатого титана с дефектами. Обычно сортировку осуществляют вручную на движущейся транспортной ленте или на сортировочных столах. Метод визуального контроля является субъективным и недостаточно надежным, поэтому необходимо совершенствование процесса сортировки, создание автоматизированного метода на основе объективных данных.

Некоторые зарубежные титановые заводы применяют в качестве восстановителя натрия, который обладает перед магнием рядом преимуществ:

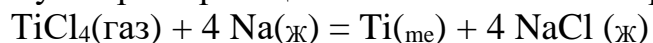
1. Вследствие низкой точки плавления (98°C) натрий легко транспортировать по трубам и подавать в реактор одновременно с подачей TiCl_4 . От оксидных пленок и ряда примесей натрий очищается простой фильтрацией через металлические сетки.

2. Реакция восстановления хлоридов титана натрием завершается в расплаве NaCl , в котором растворяются и низшие хлориды титана, и натрий. Это позволяет проводить процесс без избытка восстановителя и без слива NaCl .

3. Образующийся хлорид натрия, в отличие от MgCl_2 , не гидролизует. Это обстоятельство, а также незначительное содержание металлического натрия в реакционной массе позволяют применить для отделения шлака от титана простое выщелачивание водой вместо сложной и энергоемкой вакуумной сепарации.

4. Получаемый титановый порошок удобнее, чем титановая губка, для производства сплавов, так как он легко смешивается с легирующими добавками, что обеспечивает однородность сплавов.

Суммарная реакция восстановления натрием [9]:



Восстановление проводят в одну или две стадии, более распространен одностадийный процесс. Восстановление ведут в аппаратах из нержавеющей стали, куда одновременно из мерных бачков подают тетрахлорид титана и жидкий натрий в соотношении, близком к стехиометрическому. Натрий плавится при 98°C , его подают в реактор при температуре $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$. Процесс ведут в атмосфере аргона, поддерживая температуру в реакторе $850\text{--}880^{\circ}\text{C}$. Избыточное тепло отводят обдувкой реторты воздухом.

В первый период восстановления в большей мере протекает в газовой фазе с образованием тонкодисперсного титана и низших хлоридов титана. Последние восстанавливаются растворенным натрием в расплаве с образованием кристаллитов титана, оседающих на дно реторты. Для полного восстановления низших хлоридов и укрупнения частиц металлов в конце процесса включают печь и выдерживают реторту при $950\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ в течение 4–6 ч. Реакционную массу после охлаждения вырезают из реторты на станке специальной фрезой. Массу измельчают на молотковой дробилке, выщелачивают водой, подкисленной соляной кислотой (до 1 %), в стальных гуммированных чанах с мешалками в течение 30 мин, затем отделяют титановый порошок на центрифуге. Промытый порошок сушат в вакуумной сушилке при давлении 6,5 кПа.

С точки зрения качества слитков, оцениваемых по твердости, магниевый и натриетермический процессы идентичны; примерно одинаковая стоимость сырьевых материалов. Однако магниетермический способ даже при использовании вакуумной сепарации требует более низких энергетических затрат и является приоритетным. К недостаткам натриетермического способа

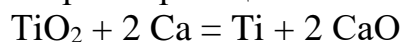
можно отнести и необходимость утилизации большого объема растворов хлористого натрия.

Восстановление диоксида титана кальцием или гидридом кальция.

В некоторых количествах титан в виде мелкозернистого порошка получают восстановлением диоксида титана кальцием или гидридом кальция (CaH_2) при температурах 1000–1100°C. Восстановление гидридом кальция является разновидностью кальциетермического восстановления, так как основным восстанавливающим агентом служит кальций, а не атомарный водород.

Гидрид кальция получают действием сухого водорода на кальций при 400–600°C. Выше 800°C гидрид разлагается на кальций и атомарный водород. В отличие от кальциетермического процесса в результате восстановления гидридом кальция получают порошок гидрида титана (TiO_2). Это представляет некоторые преимущества, так как гидриды меньше окисляются при отмывке оксида кальция, чем порошок титана.

Восстановление TiO_2 кальцием и гидридом кальция протекает по суммарным реакциям:



Теплоты реакций не хватает для поддержания процесса, необходим постоянный подвод тепла. Поскольку титан способен растворять кислород, в результате восстановления получают порошок с содержанием кислорода >0,2–0,3 %.

Восстановление кальцием проводят в герметичных аппаратах из жаростойкой стали, куда загружают брикетированную смесь TiO_2 с кальцием (в виде кусочков или стружки). Необходимо применять кальций, очищенный дистилляцией и не содержащий примесей азота и кислорода. Аппарат откачивают, заполняют аргоном, нагревают до 1000–1100°C и выдерживают при этой температуре примерно 1 ч. Продукт восстановления измельчают, обрабатывают большим объемом воды для удаления части CaO , затем разбавленной HCl , промывают водой и сушат в вакууме при 40–50°C.

При использовании для восстановления гидрида кальция в аппарат загружают брикеты из смеси диоксида титана с гидридом кальция. Гидрид кальция разлагается в присутствии влаги воздуха, поэтому его хранят в герметичной таре, а измельчение и шихтовку проводят в герметизированных мельницах и смесителях, заполненных аргоном. Реактор после откачки заполняют сухим водородом и нагревают до 900–1000°C. Обработка полученного продукта проводится аналогично.

Полученный порошок используют для приготовления компактных заготовок и изделий из титана и его сплавов с другими металлами методом порошковой металлургии.

1.9. РАФИНИРОВАНИЕ ТИТАНА

Электролитическое рафинирование титана

До настоящего времени не разработан электролитический способ получения титана, который может конкурировать с другими процессами, применяемыми в промышленной практике. Электролитическое рафинирование используется на некоторых предприятиях. При электролитическом рафинировании анодом служит загрязненный примесями титан, погруженный в расплавленный электролит. В процессе электролиза титан переходит в расплав и затем осаждается на сальном катоде. Электролитом служит расплав хлоридов щелочных металлов, в котором растворены низшие хлориды титана (TiCl_2 и TiCl_3). Такой электролит приготавливают восстановлением тетрахлорида титана натрием или титановым скрапом в расплаве хлоридов.

При анодном растворении титана примесь кислорода остается в анодном шлаке в составе оксидов (TiO_2 , Ti_2O_3). Углерод находится в свободном состоянии на поверхности электролита или в анодном шлаке в виде карбида. Азот остается в составе нитрида или выделяется с анодными газами. Кремний удаляется в виде SiCl_4 .

Электролитическое рафинирование проводят в герметичных электролизерах с насыпным анодом в атмосфере аргона. Рафинируемый металл в форме дробленой стружки или кусочков размерами 20–40 мм помещают в дырчатую стальную корзину, служащую анодом. После электрорафинирования стальной катод поднимают в камеру, заполненную аргоном, под него подводят разгрузочный поддон и специальным ножом осадок срезают с катода. Выход по току составляет примерно 90 %, расход электроэнергии – 10–11 кВт·ч/кг. Катодный осадок измельчают и выщелачивают водой, дополнительно подвергают мокрому измельчению в стержневых мельницах, барабаны и стержни которых изготовлены из титана.

Йодидный метод рафинирования титана

Способ основан на термической диссоциации газообразного йодида TiCl_4 на нагретой до высокой температуры (1300–1500°C) поверхности. В настоящее время метод применяют для производства титана высокой чистоты в ограниченных масштабах.

Процесс йодидного рафинирования титана может быть представлен следующей схемой:



Титан взаимодействует с йодом при низкой температуре (100–200°C). Газообразный TiCl_4 диссоциирует на нагретой до 1300–1500°C поверхности проволоки и осаждается на ней. Освобождающийся при этом йод снова

вступает в реакцию с находящимся в аппарате при низкой температуре исходным рафинируемым титаном.

Очистка титана от примесей кислорода, азота и углерода объясняется тем, что оксиды, нитриды и карбиды не реагируют с йодом. Происходит очистка также от большинства металлических примесей, не образующих летучих йодидов.

Корпус аппарата для йодидного рафинирования изготовлен из хромоникелевого сплава (80 % Ni, 20 % Cr), устойчивого против действия йода и йодидов титана.

Крупнозернистый порошок или стружку титана располагают вдоль внутренних стенок аппарата в кольцевом зазоре, образуемом установленным у стенок цилиндрическим экраном из молибденовой сетки. В центре аппарата натянута в форме U-образных петель титановая проволока (диаметром 3–4 мм), общая длина ее 11 м. Концы проволоки подсоединены к молибденовым вводам. В крышке аппарата имеется гнездо для помещения стеклянной ампулы с йодом. Реторту устанавливают в термостате, позволяющем поддерживать температуру у стенок, где расположен рафинируемый титан, в пределах 100–200°C.

Первоначально реактор откачивают до давления $1,3 \cdot 10^{-2}$ – $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, затем впускают йод (путем разбивки оттянутого при отпайке носика ампулы) и подают на нить электрический ток. Практически йода вводят 7–10 % от массы загружаемого титана.

Аппарат рассчитан на получение 24 кг рафинированного титана за цикл, или около 10 кг за сутки. При дуговой плавке в расплавленном состоянии находится короткое время небольшое количество металла, поэтому трудно обеспечить однородность распределения легирующих добавок. Вследствие этого большей частью проводят повторную плавку, используя полученный слиток в качестве расходного электрода. Плавку ведут на постоянном токе с соблюдением полярности: электрод – катод, расплав – анод. Преимущество постоянного тока обеспечивает стабильность дуги. Плавка титана в электроннолучевых печах не получила развития из-за значительного испарения металла в высоком вакууме.

При оптимальных режимах процесса (температура стенок реактора 140–200°C, температура нити 1300–1400°C) диаметр прутка увеличивается примерно на 10–20 мм в сутки.

В результате рафинирования получают плотный прутки титана диаметром 25–40 мм. Содержание примесей в рафинированном металле на 1–2 порядка ниже, чем в титане, полученном магниетермическим способом: O – 0,003–0,005 %; N – 0,001–0,004 %; C – 0,01–0,03 %. Большая часть металлических примесей содержится в пределах от сотых до тысячных долей процента.

1.10. ПРОИЗВОДСТВО КОМПАКТНОГО ТИТАНА

Метод порошковой металлургии

В порошковой металлургии титана используют порошки, полученные измельчением титановой губки, восстановлением диоксида титана гидридом кальция, а также электролитическим рафинированием отходов титана.

Небольшие заготовки из порошка титана или его гидрида прессуют в стальных пресс-формах под давлением 350–800 МПа. Крупные заготовки массой 50–100 кг и более прессуют гидростатическим прессованием.

Спекание проводят в вакууме при 1200–1400°C. Для получения плотного металла необходима промежуточная ковка заготовки и повторное спекание. Крупные заготовки массой 50–60 кг спекают в вакуумных индукционных печах.

Механические свойства титана, полученного методом порошковой металлургии, не отличаются от свойств титана, выплавленного в дуговых печах.

Плавка титана

Большую часть титана, получаемую в виде губки или порошка, превращают в компактные заготовки методом дуговой вакуумной плавки. В настоящее время методом плавки получают заготовки массой от 3 до 10 т.

Расходуемые электроды большей частью прессуют вне печи на гидравлических прессах из измельченной титановой губки под давлением 0,2–0,4 МПа. Цилиндрические брикеты соединяют в электрод нужной длины контактной торцевой сваркой в процессе спекания, для чего через них пропускают электрический ток в камере дуговой печи.

Для повышения жаропрочности, улучшения механических свойств в титан вводят легирующие компоненты (Mn, Al, Cr, V, Mo, Fe, Ni). Целесообразно смешивать легирующую добавку с губкой, поступающей на прессование расходуемого электрода. При одноразовой дуговой плавке трудно обеспечить однородность распределения легирующих добавок. Вследствие этого проводят повторную плавку, используя полученный слиток в качестве расходуемого электрода. Плавку ведут на постоянном токе с соблюдением полярности: электрод – катод, расплав – анод. Постоянный ток обеспечивает стабильность дуги. Плавка титана в электроннолучевых печах не получила развития из-за значительного испарения металла в высоком вакууме.

Применяемые в настоящее время в промышленности печи позволяют получать слитки первого перепада диаметром 560–850 мм, длиной 2000–2600 мм и массой 2500–5000 кг. Диаметр слитков второго перепада – 650–950 мм, масса – 2500–10000 кг. Для первого перепада используют источники с силой тока 25 кА, для второго – 37 кА. Тенденция развития плавильного производства заключается в увеличении массы слитков до 5–8 т. Существенный недостаток этой технологии – ограниченная возможность ввода

титановых сплавов в шихту (–30 %). Вовлечение отходов в большем объеме уменьшает прочность расходуемых электродов и создает опасность их разрушения при транспортировке и плавке. Некоторые печные агрегаты позволяют при плавке с расходуемым электродом периодически добавлять кусковые отходы из бункера.

Высокая активность титана по отношению к кислороду и азоту воздуха, а также практически ко всем огнеупорным материалам обусловила создание специальной вакуумной плавки для получения слитков.

Наиболее приемлемой оказалась плавка дугой в металлической охлаждаемой форме – кристаллизаторе. В процессе плавления на поверхности кристаллизатора образуется слой твердого металла, который не взаимодействует с материалом формы. Довольно широкое распространение получила дуговая вакуумная плавка с нерасходуемым электродом. В качестве последнего использовали вольфрам или графит. Однако этот способ плавки оказался непригоден вследствие загрязнения переплавляемого металла материалом электрода. Тогда начали применять расходуемый электрод из титановой губки.

Современная технологическая схема производства слитков титановых сплавов включает следующие основные операции: подготовку шихты, прессование расходуемых электродов, первый переплав, обработку слитков первого переплава, второй переплав, механическую обработку слитков, контроль их качества [12].

Шихта для плавки слитков состоит из губчатого титана, лигатур и легирующих элементов в чистом виде, отходов.

Введение легирующих элементов в чистом виде или в виде лигатур определяется в основном возможностью их растворения в титане. Лигатуры выбирают так, чтобы их температура плавления и плотность в наибольшей степени были близки к этим показателям для титана.

В шихте используют следующие виды отходов: листовую обрезь, кусковые отходы от кованных или прессованных изделий, стружку. Предварительно отходы необходимо измельчить и удалить с их поверхности слой, содержащий повышенное количество газовых примесей. Для этого листовые отходы предварительно травят, измельчают на механических ножницах и эксцентриковых прессах до размеров 60х50 мм и затем обезжиривают. Кусковые отходы куют и рубят в нагретом состоянии на куски размером не более 60х60х80 мм, а затем очищают в галтовочных барабанах для удаления слоя оксидов.

При плавке используют стружку без видимых цветов побежалости. Стружку дробят до размеров <70 мм и подвергают магнитной сепарации для удаления осколков твердосплавных резцов, которые попадают в стружку при токарной обработке титановых сплавов и, не расплавившись, могут образовать в слитке инородные включения.

Для получения расходуемых электродов применяют порционное прессование в проходную коническую матрицу круглого сечения. Прессование ведут на мощных горизонтальных или вертикальных гидравлических прессах. Применение вертикальных прессов предпочтительнее, так как в этом случае распределение компонентов шихты по горизонтальному и вертикальному сечению электродов более равномерное. Шихту засыпают из бункера по шихтопроводу в лоток-приемник шихты. Пресс-штемпель (пуансон) посредством пресс-шайбы (надставки) толкает шихту в конусную матрицу, которая установлена в направляющей втулке. Порция шихты спрессовывается, пресс-штемпель отводят в исходное положение и загружают очередную порцию шихты. Для уменьшения усилий прессования матрица подогревается до 250–300°С. Для того, чтобы порции шихты в электроде соединялись между собой, предусмотрена фигурная поверхность торца пресс-шайбы.

Одно из основных условий получения прочного электрода – достижение достаточного удельного давления прессования 29,4–34,3 кН/см², а в конце цикла прессования – не менее 13,7 кН/см².

Состав каждой порции прессования по соотношению компонентов должен соответствовать расчетному составу шихты. Размер порции определяется диаметром прессуемого электрода. Расчетами и на практике установлено, что масса порции не должна быть больше 1/2 массы ванны жидкого металла при плавке слитка первого переплава.

Дозирование и подача порции на прессование осуществляется обычно автоматическими устройствами.

Выплавку слитков первого и второго переплавов производят в однотипных печах. Схема вакуумной дуговой печи приведена на рис. 1.32. Основные узлы печи: изложница, поддон, электрододержатель, рабочая камера, вакуумная система.

Изложница – самая важная часть печи. В ней происходит горение дуги, плавление электрода, кристаллизация слитка. Изложница состоит из медного кристаллизатора, обычно цилиндрической формы, и корпуса, изготовляемого из коррозионностойкой стали. При работе печи в кольцевой зазор между кристаллизатором и корпусом подается вода под давлением для охлаждения кристаллизатора. Высокая теплопроводность и пластичность меди обеспечивают длительную работу кристаллизатора в условиях термических напряжений, возникающих при воздействии жидкого металла и излучения дуги. На корпус изложницы наматывают соленоид, который создает внутри кристаллизатора продольное магнитное поле. При взаимодействии магнитного поля с электрической дугой оно стабилизирует горение дуги и вращает ванну жидкого металла, улучшая условия перемешивания содержимого жидкой ванны. Другой важный узел – поддон. Он закрывает кристаллизатор снизу и в начальный период плавки испытывает большие

тепловые нагрузки. Поддон изготавливают из меди и также охлаждают водой, подаваемой под давлением.

Электрододержатель предназначен для вертикального перемещения расходуемого электрода в печи и подачи напряжения на дугу. Его обычно изготавливают из стали. Он представляет собой две коаксиально расположенные трубы, во внутреннюю подается вода для охлаждения.

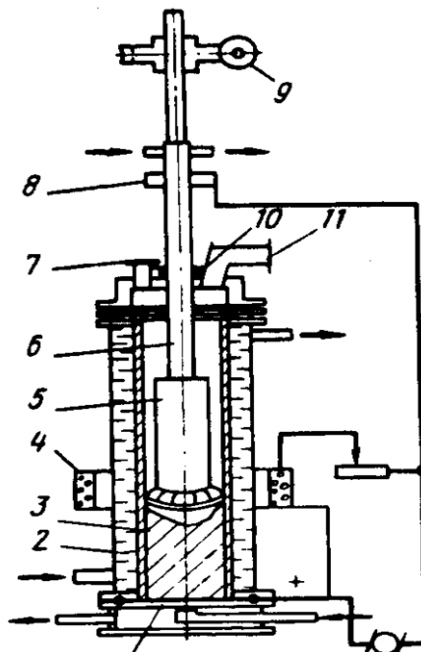


Рис. 1.32. Схема вакуумной дуговой печи для плавки титана:

1 – поддон; 2 – изложница; 3 – слиток; 4 – соленоид; 5 – расходный электрод; 6 – электрододержатель; 7 – смотровое стекло; 8 – токоподводящий контакт; 9 – подающий механизм; 10 – подвижное уплотнение; 11 – патрубок к насосу

ГЛАВА 2. НОВЫЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

По оценкам экспертов, падение цен на титан в 1,5–2,0 раза вызовет взрывной рост спроса на него как минимум до 1 млн т/год только за счет вытеснения легированных сталей, применяемых в автомобилестроении США [3]. Поэтому основные усилия исследователей после Кролла были направлены на снижение себестоимости металлического титана путем совершенствования или устранения наиболее затратных технологических переделов в традиционной металлургии титан – выплавки титановых шлаков, их хлорирования, разделения хлоридов и очистки $TiCl_4$, его магнетермического восстановления до титановой губки, очистки и вакуумного электродугового переплава титановой губки с получением компактного металла. Стоимость сырья и относительная стоимость отдельных технологических стадий представлены в таблицах 2.1 и 2.2 соответственно.

Таблица 2.1

Стоимость сырья и титана в составе продуктов его переработки на разных стадиях действующего производства

Материал	Стоимость материала, долл./кг	Стоимость Ti в материале, долл./кг
Рутил	0,55	0,99
Ильменит	0,09	0,26
Титановый шлак	0,37	0,73
$TiCl_4$	0,99	3,92
Магний с учетом потерь	1,90	–
Титановая губка	5,82	5,82

Таблица 2.2

Относительная стоимость отдельных технологических стадий в стоимости компактного металла

Технологическая стадия	Доля в стоимости, %
Рутил, титановый шлак	4
Синтез $TiCl_4$	9
Восстановление Ti магнием	25
Первый вакуумный электродуговой переплав губки с добавлением лигатуры	12
Второй переплав	3
Формование заготовки для проката толщиной 2,5 см	47

Стоимость магниетермии занимает в стоимости титана четвертую часть, в стоимости губки и порошка – более 60 %, поэтому в первую очередь именно на ее совершенствовании и были сконцентрированы усилия исследователей.

Высокую стоимость титана, полученного в процессе Кролла, из-за присущих этому методу особенностей определяют следующие недостатки:

1) процесс ведется периодически в жестких условиях дозированной загрузки и сопровождается дорогостоящими простоями;

2) низкая реакционная кинетика магниетермии – процесс идет лишь на поверхности контакта TiCl_4 с Mg ;

3) для получения тетрахлорида титана используются только дорогостоящие рутил или титановый шлак;

4) необходимо восстанавливать (регенерировать) магний и хлор из продуктов реакции электролизом расплавленных солей;

5) требования к низкому содержанию остаточного кислорода и других примесей в полученном слитке титана обуславливают дорогостоящие и комплексные мероприятия по очистке (например, вакуумную сепарацию и/или кислотное выщелачивание) губчатого титана с целью удаления включений.

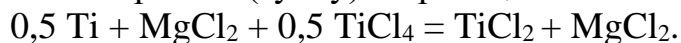
Один из серьезных недостатков традиционной технологии Кролла – гетерогенность реакции восстановления. Газообразный тетрахлорид титана взаимодействует с зеркалом расплавленного магния. Сильно экзотермическая реакция локализована на межфазной поверхности. Выделение большого количества тепла в сравнительно малом объеме пространства ведет к нарушению оптимального теплового режима при большой скорости подвода реагентов. Снижение этой скорости, практикуемое в промышленных процессах, влечет низкую производительность реактора. Очевидный выход – перейти к гомогенным процессам восстановления. Это можно сделать переводом всех исходных реагентов либо в газовую фазу, либо в жидкую. И в том, и в другом случае отсутствуют внутридиффузионные ограничения на макрокинетическую скорость реакции, а она в случае идеального предварительного смешения реагентов идет во всем реакционном объеме, что позволяет равномернее распределить тепловую нагрузку по реактору и в целом многократно увеличить его производительность.

Магниетермическая схема восстановления металлического титана из расплава двойной соли $\text{TiCl}_2\text{-MgCl}_2$ жидким магнием была предложена в 2002 году:



Основное преимущество предлагаемой схемы в том, что все исходные реагенты находятся в жидкой фазе. Хлорид магния здесь играет роль инертного разбавителя — термостата, предохраняющего зону реакции от перегрева при выделении тепла реакции. Зарегистрированные в эксперименте скачки температуры с началом реакции не превышали 68 К.

Дихлорид титана получают в том же реакторе восстановления, но в другой реакционной зоне пропусканием тетрахлорида титана через титановый порошок (губку) по реакции:



Реакция эндотермична. Необходимое тепло подводится с жидким хлоридом магния.

На рис. 2.1 показан лабораторный реактор восстановления в двух вариантах [13].

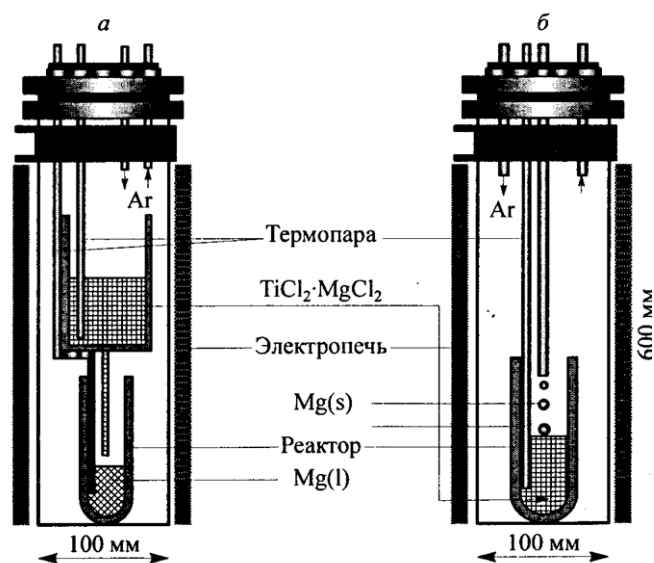


Рис. 2.1. Схематическое изображение лабораторного реактора:

а – соль вводится в расплавленный магний; б – гранулы магния вводятся в солевой расплав

Результаты в том и другом случае близки. Примерно за 30 мин образуется титановая губка (рис. 2.2), которая неравномерно заполняет сечение реактора.

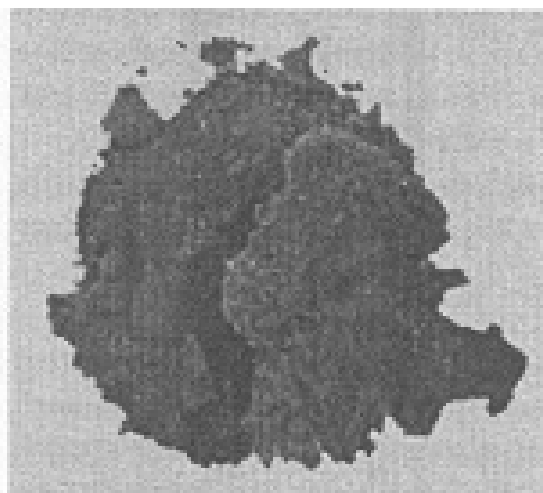


Рис. 2.2. Титановая губка, полученная после выщелачивания водой

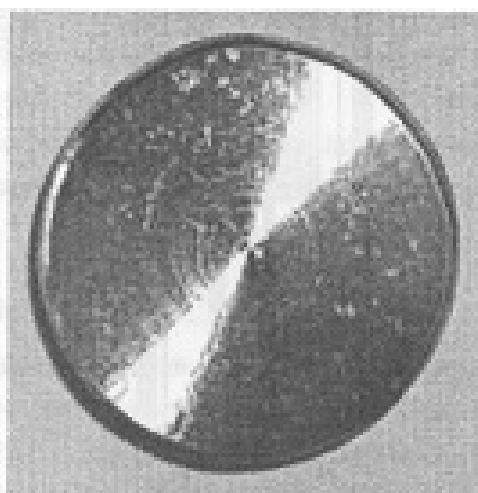


Рис. 2.3. Образец металла, выплавленного из титановой губки, полученной в солевом расплаве

Полученный металл переплавлялся электродуговой горелкой в компактный образец, показанный на рис. 2.3. Его химический состав, масс. %: O – 0,22, N – 0,34, Fe – 0,104, Ni – 0,145, Cr – 0,048, остальное – Ti.

Авторы разработки видят промышленный вариант своей технологии в совмещении процессов получения субхлорида титана и магниетермии, что позволит полнее использовать энергию экзотермической реакции (рис. 2.4).

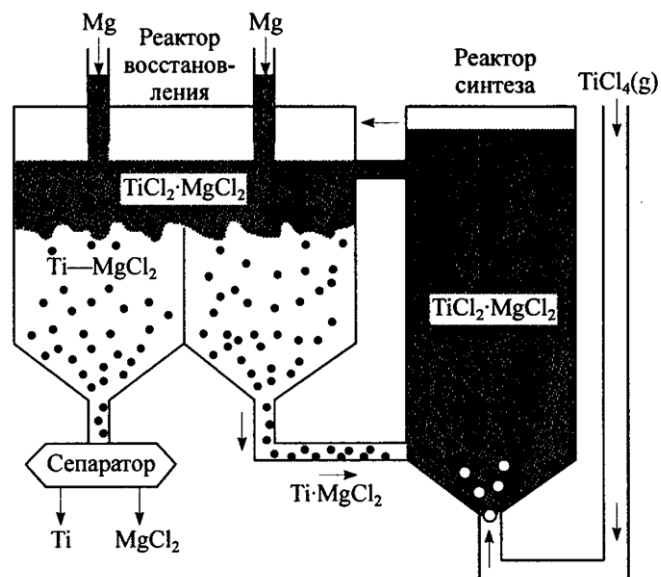


Рис. 2.4. Схематичное изображение объединенного реактора магниетермического восстановления TiCl_4 в солевом расплаве через субхлорид титана [13]

Основное преимущество магниетермии в солевом расплаве по отношению к Кролл-процессу в лучшей макрокинетике реакции восстановления, что проявляется в меньшем времени заполнения реактора губкой. Однако расплавленные магний и соль не могут составить гомогенный раствор, что приводит к появлению межфазных границ и снижает объемную производительность реактора. Исправить ситуацию, а заодно и предотвратить образование губки можно диспергированием капель металла наложением мощных звуковых или электромагнитных колебаний или интенсивным механическим перемешиванием расплава в реакторе. Не объединенные в губку частицы титана можно непрерывно выводить из реактора, что также является существенным преимуществом предлагаемого способа получения титана по отношению к традиционному.

2.1. МАГНИЕТЕРМИЯ В СЖИЖЕННОМ СЛОЕ ЧАСТИЦ (TIRO-ПРОЦЕСС)

Исследовательская организация Британского содружества наций (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation CSIRO) в Австралии финансировала проект по новому методу получения титана (TiRO-

процесс). Основная цель проекта – снизить в два раза стоимость изделий из титана. Это предполагается осуществить двумя способами: 1) заменить существующий периодический промышленный метод Кролла производства титана непрерывным восстановлением тетрахлорида титана в сжиженном слое твердых частиц магния и 2) производить сразу порошок титана, минуя ряд дорогостоящих стадий в традиционной технологии производства титанового порошка.

TiRO-процесс содержит два основных этапа. Первый – восстановление TiCl_4 в сжиженном слое твердых частиц магния с получением титана, вкрапленного в гранулы MgCl_2 . Очевидно, что формирование титановой губки в этом случае исключено. Получаемым кристаллам титана можно придавать произвольную, в частности игольчатую, форму (рис. 2.5), что оптимально для получения титанового проката.

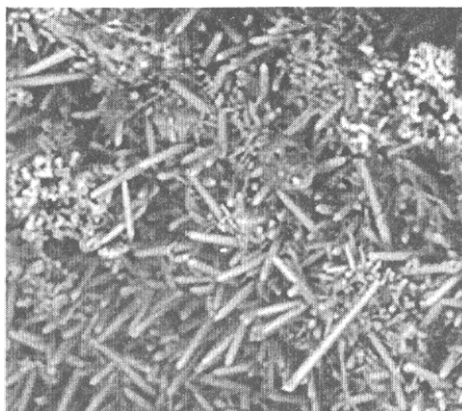


Рис. 2.5. Продукт TiRO-процесса [14]

На втором этапе осуществляется отделение Ti от MgCl_2 . Был создан лабораторный реактор производительностью 200 г/ч порошка, который проработал в общей сложности 60 ч. Следующий этап, который разработчики планируют достичь в эксперименте – 2 кг/ч. Он позволит оптимизировать процесс для проектирования промышленной установки. Процесс очистки титана от хлорида магния находится в стадии разработки.

2.2. СТРУЙНАЯ НАТРИЕТЕРМИЯ (ARMSTRONG-ПРОЦЕСС)

Особый интерес представляет доведенный до пилотного масштаба International Titanium Powder «Armstrong-Process» (компания ИТР), в котором осуществлен непрерывный цикл восстановления газообразного тетрахлорида титана жидким натрием с последующим выщелачиванием образующегося хлорида натрия из титанового порошка. Этот способ по существу является развитием процесса Хантера с главным отличием от него в том, что реакция восстановления идет непрерывно. Жидкий натрий прокачивается через цилиндрическую камеру, в которой коаксиально ее оси расположена вторая

трубка. Пары тетрахлорида титана инжeksiруются в натрий через внутреннюю трубку-сопло. Реакция начинается сразу за соплом. Образующийся порошок выносятся жидким натрием. Продукты Ti, Na, NaCl разделяют фильтрацией, дистилляцией и отмывкой. Уровень примесей близок к допустимому, в том числе и хлора, который в порошке титана содержится в количестве 50–100 ppm. В лабораторных (квазипериодических) условиях был достигнут уровень примесей кислорода 1500–1000 ppm. Одновременным восстановлением нескольких хлоридов металлов можно получить практически любой требуемый сплав.

ИТР в настоящее время осуществила технологический цикл, показанный на рис. 2.6, получения порошков титана и его сплавов в двух масштабах 2–3 кг и 100 кг за цикл.



Рис. 2.6. Схематическое изображение ИТР Армстронг-процесса получения титанового порошка

Полученные ИТР в Армстронг-процессе порошки титана и Ti-6Al-4V сплава подвергались горячему вакуумному прессованию и валковой прокатке для получения больших листов металла. В последнем случае сформованный валками из холодного порошка лист отжигался излучением вольфрамово-галогенидной лампы в специальной камере (рис. 2.7). Холодный прокат с отжигом повторяется несколько раз для получения листа требуемой толщины.

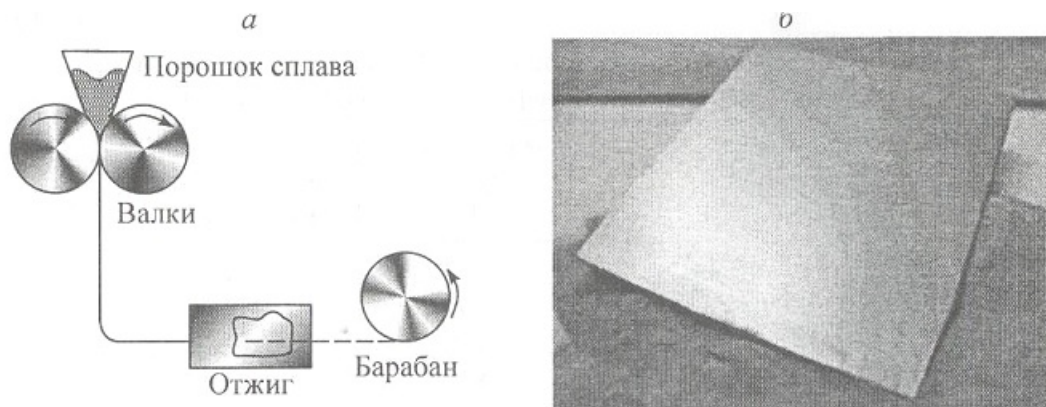


Рис. 2.7. Схема валковой прокатки порошка (а) и лист прокатанного из порошка металла (б)

В табл. 2.3 приведены результаты анализа на содержание примесей в Armstrong- и Кролл-порошке. Содержание кислорода и других вредных примесей в чистом титане, полученном новым методом, оказалось ниже. В титан-алюминий-ванадиевом сплаве кислорода было больше нормы. Для образцов, полученных валковой прокаткой, содержание кислорода было чуть выше нормы, что сказалось на его механических свойствах (табл. 2.3). Пластичность образцов из Armstrong-порошка оказалась хуже, чем у стандартного титана, полученного Кролл-процессом.

Опыт работы на лабораторной и пилотной установках показал, что стоимость проката из ИТР Armstrong-порошка не превышает 14 долл./кг, а самого порошка – 8 долл./кг Ti, это в 5–10 раз ниже стоимости порошка такого же качества сегодня.

К недостаткам технологии ИТР следует отнести использование дорогого жидкого натрия. Возврат в процесс натрия и хлора идет через электролиз хлорида натрия в расплаве и требует больших затрат электрической энергии и сложного аппаратного оформления. Тем не менее с учетом относительно хорошего качества конечного продукта и низкой цены, технология найдет широкое применение в машиностроении, в частности для производства деталей и элементов кузова для большегрузных автомобилей.

Таблица 2.3

Содержание примесей в Armstrong- и Кролл-порошке

Образец	Примеси, масс. %		
	O ₂	N ₂	C
Ti 750°C/15мин	0,23	0,01	0,05
Ti 900°C/15 мин	0,25	0,01	0,06
Ti 900°C/30 мин	0,24	0,01	0,03
Ti Grade 2 (Кролл-процесс)	0,25	0,03	0,08
Ti-6Al-4V 950°C/1 ч	0,28	0,01	0,04
Ti-6Al-4V 950°C Grade 5 (Кролл-процесс)	0,20	0,05	0,08

Таблица 2.4

Механические свойства образцов из Armstrong-порошка после валкового проката и стандартного титана и его сплава

Образец	Напряжение текучести, МПа	Предел прочности на разрыв, МПа	Удлинение, %
Ti валкового проката	529	656	9,6
Ti Grade 4 (Кролл-процесс)	483	552	15,0
Ti-6Al-4V валкового проката	909	1040	7,3
Ti-6Al-4V Grade 5 (Кролл-процесс)	828	897	10,0

2.3. ГАЗОФАЗНАЯ НАТРИЕТЕРМИЯ

Ультрадисперсный порошок металлического титана был получен в газовой горелке, где в качестве топлива использовался пар натрия, в качестве окислителя – пар тетрахлорида титана. В общем случае получить неагломерированный монодисперный порошок в газовой горелке невозможно. Это связано с тем, что температурный профиль по сечению пламени неоднороден (рис. 2.8), соответственно, разнятся условия синтеза и скорости роста частиц в разных областях пламени. Кроме того, неизбежные столкновения макрочастиц между собой при высоких температурах приводят к их слипанию в кластеры и образованию прочных сростков между ними, которые препятствуют их дезинтеграции при последующем измельчении в холодном состоянии. Однако в случае газофазной натриетермии, проводимой при температуре ниже температуры кипения NaCl , образование прочных металлических сростков подавляется защитной солевой оболочкой вокруг наночастиц. В случае ее образования столкновение частиц друг с другом будет сопровождаться слипанием только солевых оболочек, а не металлических ядер. Последующее выщелачивание может вернуть полученные в пламени кластеры в дисперсное состояние. Очевидно, что при разных температурах и давлениях в системе можно получать различные по диаметру порошки. Этот диаметр будет определяться давлением насыщенных паров NaCl на поверхности наночастицы. Как известно, при той же температуре оно выше, чем для плоской поверхности. Поэтому на самой начальной стадии нуклеации из газофазного состояния солевая защитная оболочка на металлической частице не образуется. По мере роста частицы температура кипения NaCl на ее поверхности растет, и с определенного диаметра начинается конденсация соли. С этого момента рост металлического ядра прекращается.

Для синтеза титановых порошков использовалась коаксиальная горелка, состоящая из четырех тонких концентрических цилиндров (рис. 2.8) с наружным/внутренним диаметрами, мм: 6,4/4,6, 12,7/10,9, 25,4/19,1 и 75/70. Регенты вводились в горелку в виде пара в токе аргона. Его концентрация позволяла варьировать температуру пламени. В опытах использовались два режима работы горелки – ламинарный и турбулентный. Для получения ламинарного пламени каналы заполнялись ватой из нержавеющей стальных нитей.

Преимущество использования натрия вместо магния в том, что натрий имеет относительно невысокую температуру кипения (887°C), при которой многие конструкционные материалы проявляют удовлетворительную стойкость. Для улавливания титанового порошка на расстоянии 8 см над горелкой помещалась нержавеющая трубка диаметром 2,5 см. Горелка работала в так называемом гиперголовом (hypergolic) режиме, т. е. окислитель (TiCl_4) и восстановитель (Na) начинали мгновенно взаимодействовать при контакте

друг с другом. Такой режим работы характерен для ракетных двигателей межконтинентальных баллистических ракет на гиперголовом топливе, представляющем собой пару топливо – окислитель, которые воспламеняются при соприкосновении друг с другом. Такие двигатели характеризуются высокой надежностью, поскольку не требуют дополнительного инициирования горения в случае перебоя с подачей топлива.

Газофазная металлотермия характеризуется более высокой удельной производительностью по отношению ко всем ранее рассмотренным процессам, поскольку для нее нет внутридиффузионных ограничений на макрокинетику реакции между молекулами натрия и хлорида титана. Для ламинарного режима горения скорость роста макрочастицы титана ограничивается довольно большой скоростью диффузионного подвода реагентов из окружающей газовой оболочки.

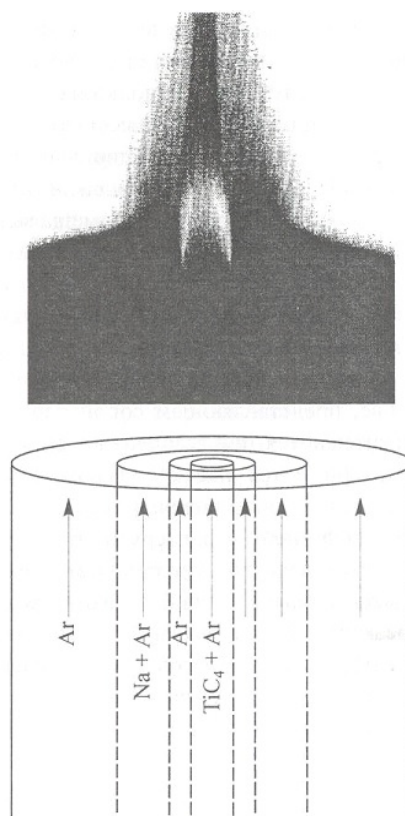


Рис. 2.8. Схематичное изображение горелки и натриевого пламени

Натрий и $TiCl_4$ подаются в горелку при температуре выше температуры их кипения (соответственно $887^{\circ}C$ и $136^{\circ}C$). Получаемые продукты (Ti и $NaCl$) находятся в пламени в конденсированном состоянии. Их фазовый состав представлен на рис. 2.9. Монодисперсный порошок титана инкапсулирован в оболочку хлорида натрия, которая предохраняет титан от образования металлических сростков с другими металлическими частицами, а также от окисления и воспламенения при комнатной температуре на воздухе. Сам

процесс не требует сложного аппаратного оформления и удобен для оптического контроля, поскольку идет при атмосферном давлении, локализован вблизи среза сопла, а продукты могут быть уловлены пылевыми фильтрами, так как наночастицы титана в солевой оболочке кластеризуются в крупные частицы, которые после охлаждения и выщелачивания распадаются на исходные нанометровые частицы с характерным диаметром ~30 нм. Для получения более мелких неагломерированных частиц титана (3–5 нм) можно применить механохимический метод восстановления тетрахлорида титана.

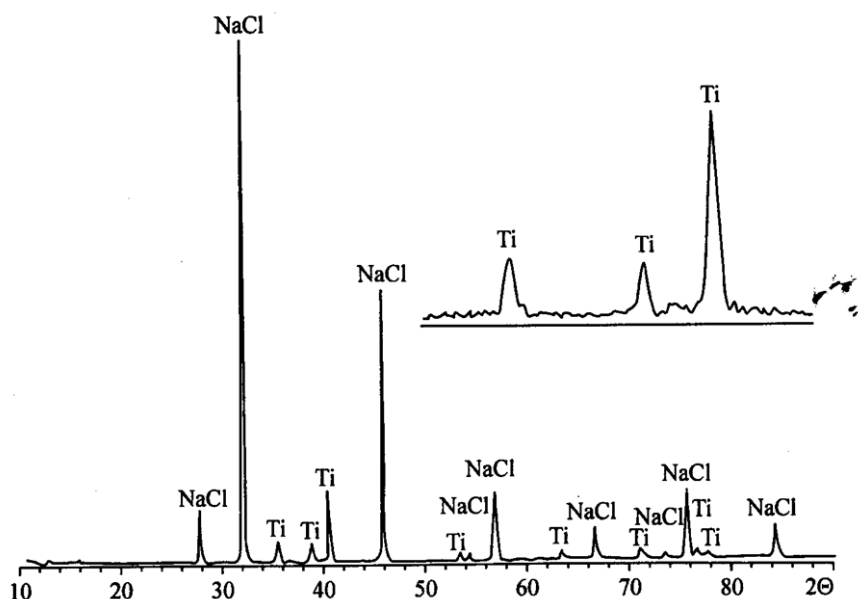


Рис. 2.9. Рентгенограмма продуктов пламенного синтеза

В правом верхнем углу (рис. 2.9) представлен увеличенный фрагмент участка рентгенограммы $33,52^\circ < 2\Theta < 43^\circ$. Размер частиц титана — 30 нм, NaCl — 70 нм.

Газофазным магниетермическим восстановлением паров TiCl_4 и его смеси с AlCl_3 при 1400 К получены порошки титана, TiAl , TiAl_3 размером 200–300 нм.

Можно утверждать, что газофазная металлотермия успешно опробована в лабораторном масштабе. Продемонстрирована принципиальная возможность в непрерывном режиме получать нанодисперсные порошки титана и его сплавов. Главное преимущество процесса, кроме возможности получать сразу порошки и относительной простоты аппаратного оформления, большая макрокинетическая скорость реакции восстановления. Основные недостатки газофазной металлотермии: 1) высокая стоимость металла-восстановителя, получаемого электролизом; 2) гиперголовый характер взаимодействия реагентов, ограничивающий реакционный объем тонкой зоной контакта реагентов; 3) необходимость очистки металлического порошка от высококипящих хлоридов натрия, магния.

2.4. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТИТАНОВЫХ НАНОПОРОШКОВ

Механохимический синтез – современный метод производства широкого спектра порошков путем использования механической активации реакционных смесей для инициирования химических реакций и структурных превращений. Один из возможных вариантов механохимического реактора – шаровая мельница. Обработка исходных реагентов в мельнице ускоряет кинетику химических реакций за счет как эффективного смешивания реагентов, так и их измельчения до нанометровых размеров. В результате химические реакции, которые обычно требуют высоких температур, могут быть инициированы даже при комнатной температуре, при этом синтез целевого продукта длится относительно короткое время, а по окончании процесса имеет заданный фракционный состав. Реакцию и измельчение проводят, как правило, в матрице инертного порошкового материала. Применительно к синтезу титана это порошок твердых хлоридов, например, NaCl. Полученный нанопорошок металла затем отмывается от хлоридов с использованием подходящего растворителя. За измельчением иногда следует низкотемпературная тепловая обработка для гарантированной полноты реакции, в результате которой остается чистый наноразмерный неагломерированный порошок.

Одно из наиболее ярких практических приложений механохимии – получение ультрадисперсных порошков титана и его сплавов, продемонстрировано в университете штата Айдахо, США. В первых опытах использовали жидкий TiCl_4 и твердый металлический магний как восстановительный агент. Полнота процесса требовала очень длительного периода обработки исходной смеси в мельнице. Позднее было обнаружено, что предварительное измельчение магния ускоряет процесс. Еще быстрее он происходит при частичной замене магния на CaH_2 . Исследования показали, что совместное использование CaH_2 и магния делает режим механохимического синтеза титанового порошка более мягким и лучше контролируемым. Смесь CaH_2/Mg была успешно использована в качестве восстановительного агента Ti-Al сплавов совместным восстановлением хлоридов этих металлов. Для получения нанокристаллических порошков сплава Ti-6Al-4V исходная реакционная смесь состояла из CaH_2 , Mg-порошков, твердых безводных солей AlCl_3 , VCl_3 и жидкого TiCl_4 . В качестве матрицы (инертного наполнителя) использовался NaCl. 10 г реакционной смеси измельчалось в шаровой мельнице в атмосфере аргона. По завершении измельчения порошок выгружался из мельницы и подвергался выщелачиванию. Полученная после выщелачивания взвесь подавалась на центрифугирование для отделения синтезированного порошка от жидкости. Затем порошок подвергался горячему изостатическому прессованию, после чего спрессованные образцы отжигались в течение 1 ч при 1000°C в вакууме.

Сразу после измельчения порошки сплава Ti-6Al-4V находились в гидридной форме $(\text{TiAl}(0,1173)\text{V}(0,041))\text{H}_2$ в смеси с порошками CaCl_2 и MgCl_2 . Изменение температуры, связанное с химическими реакциями, сопровождающими процесс измельчения, регистрировались термопарой, размещенной с наружной стороны мельницы. Поскольку реакция восстановления экзотермическая, ее протекание сопровождается нагревом реакционной смеси, по длительности которого можно определять длительность химических процессов внутри мельницы. Для этого исследователи вычитали из полученных значений температуры ее прирост за счет нагрева смеси мелющими телами (шарами) в холостом опыте.

На рис. 2.10 приведен временной температурный профиль мельницы за счет химических реакций в ее объеме. Видно, что теплота этих реакций резко возрастает на начальной стадии механоактивации. Весь процесс длится порядка 20 мин. Резкий рост температуры вначале в течение ~ 2 мин определяет, по мнению авторов работы, так называемое время инициирования реакции.

Для отделения гидрированного порошка титанового сплава от хлористых солей кальция и магния использовалось выщелачивание. Благодаря щелочному характеру солей CaCl_2 и MgCl_2 исходный pH водной эмульсии был порядка 10. Для выщелачивания использовались в разных опытах кипящая вода, муравьиная кислота, азотная кислота, серная кислота и однопроцентный раствор сульфата натрия. После выщелачивания применялась двойная промывка полученного гидридного порошка водой и этиловым спиртом. По остаточному содержанию в порошке хлоридов установлено, что самый неэффективный способ выщелачивания – кипящей водой. Даже после кипячения в течение 40 мин. содержание хлоридов не опускалось ниже 5000 ppm. Наилучшие результаты (1200 ppm) были достигнуты применением муравьиной кислоты; близкие к ним – слабым раствором сульфата натрия.

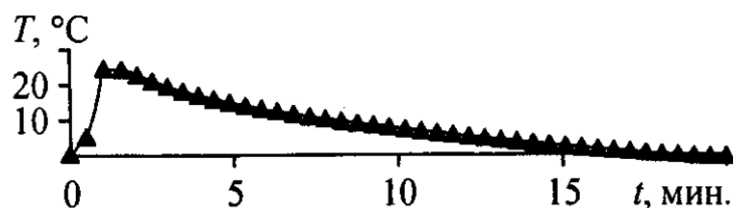


Рис. 2.10. Временной температурный профиль мельницы, обусловленный химическими реакциями в ее объеме

Отдельно изучалось влияние параметра m – отношения масс загрузки шаров к массе порошка, на величину поверхности конечного продукта. При $m > 10$ поверхность порошка растет линейно с ростом отношения шары–навеска, достигая значения $25 \text{ м}^2/\text{г}$ при $m = 15$.

Предварительное измельчение восстановительных агентов (CaH_2/Mg), используемых в синтезе сплава Ti-6Al-4V , гарантирует изначальную однородность смеси хлорид титана–восстановитель, что предотвращает образование так называемых горячих пятен и взрывов во время измельчения.

На рис. 2.11 показано влияние предварительного измельчения CaH_2/Mg на удельную поверхность отмытого измельченного порошка в гидридной форме. Измельчение восстановителей в течение 5 мин дает особо мелкий порошок на выходе.

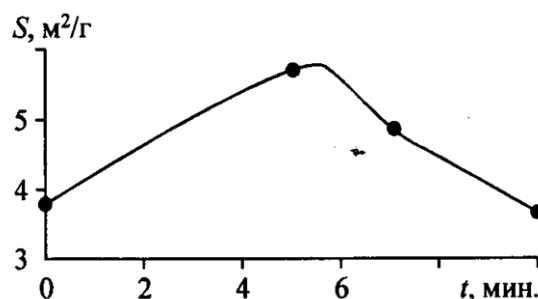


Рис. 2.11. Влияние времени предварительного измельчения восстановителей (CaH_2/Mg) на удельную поверхность восстановленного продукта

Сплав Ti-6Al-4V формируется изначально в гидридной форме. Гидриды хрупки по своей природе. Механическое измельчение в ходе всей реакции и после нее положительно влияет на удельную поверхность продукта. Рис. 2.12 показывает влияние времени измельчения после инициирования реакции на площадь поверхности порошка: после 30-минутной обработки поверхность начинает уменьшаться, возможно, из-за тенденции порошка к агломерации.

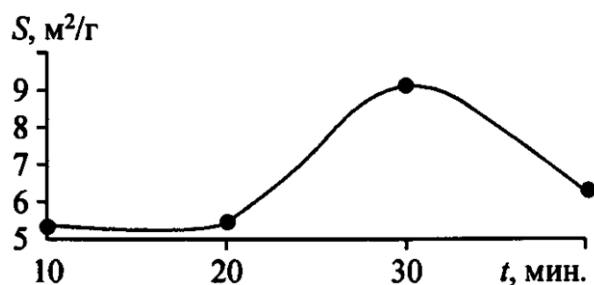


Рис. 2.12. Влияние длительности помолы после инициирования реакции на удельную поверхность продукта

Для уменьшения роста температуры и снижения скорости восстановления к исходной реакционной смеси добавлялся инертный разбавитель (NaCl). Его массовое количество варьировалось от 20 % до 80 %. Время задержки начала реакции увеличивалось с ростом массы инертного разбавителя. Однако наличие инертного разбавителя необходимо для получения неагломерированного нанопорошка.

После отмывки готового продукта порошок исследовался на рентгеновском дифрактометре (рис. 2.13): примесей TiCl_4 , AlCl_3 , CaH_2 или Mg на рентгенограмме не обнаружено. Микрофотография с просвечивающего электронного микроскопа (рис. 2.14) показывает, что полученный порошок состоит из частиц, агломерированных в наноразмерные кластеры.

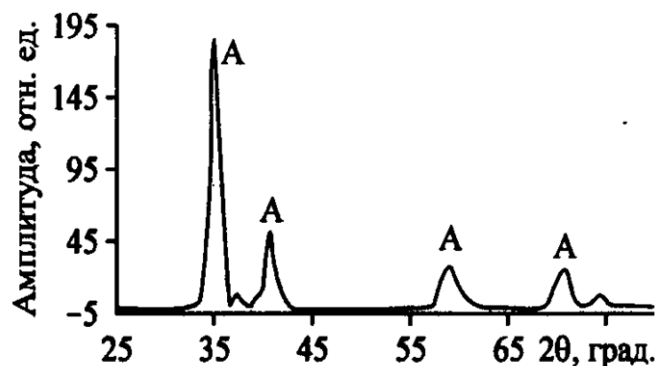


Рис. 2.13. Рентгенограмма выщелоченного порошка: А – $[(\text{Ti-6Al-4V})\text{H}_{1,942}]$

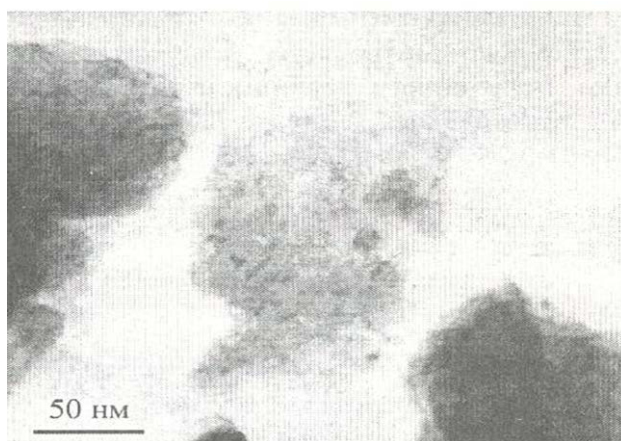


Рис. 2.14. Микрофотография продукта механо-химического восстановления титана на просвечивающем электронном микроскопе

Анализ на дериватографе показал, что при 375°C начинается дегидрогенизация порошка, после чего он превращается в нанокристаллический сплав Ti-6Al-4V (рис. 2.15). После горячего изостатического прессования (HIP) образцы имеют 5 % порозность (рис. 2.16).

Спрессованные образцы с размером частиц 50–200 нм показывают микротвердость 1256 VHN. Механохимический процесс позволяет получать неагломерированные частицы с размером 4 нм и менее, а также слабоагломерированные, с узким дисперсионным разбросом, с однородными кристаллической структурой и морфологией.

Для получения относительно небольших количеств наноразмерных (3–5 нм) монодисперсных порошков металлического титана или его сплавов

механохимический синтез на основе металлотермии авторы считают наиболее перспективным.

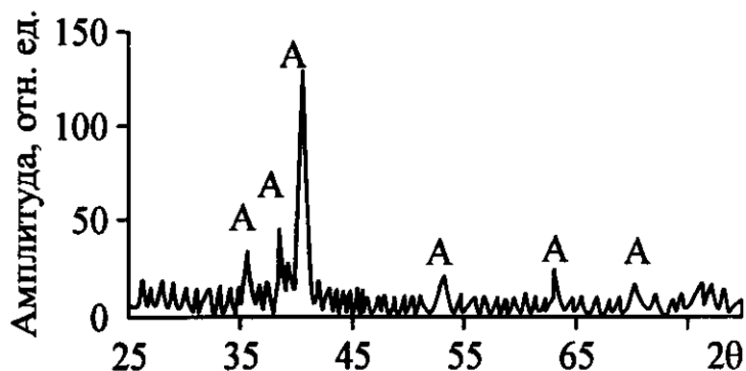


Рис. 2.15. Дифрактограмма порошка после дегидрирования

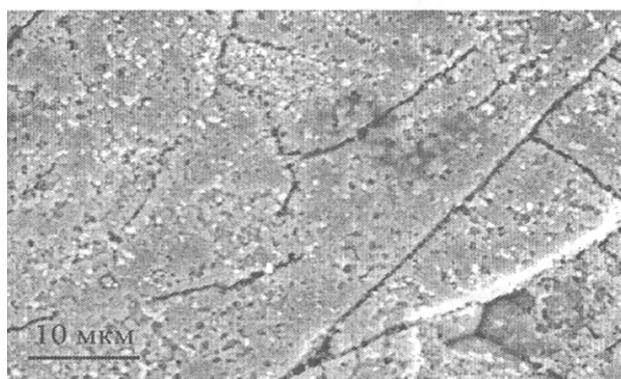


Рис. 2.16. Микрофотография сканирующего электронного микроскопа поверхности образца, полученного горячим изостатическим прессованием порошка

2.5. ПЛАЗМОХИМИЯ В МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА [3]

Главное преимущество плазмохимии, использующей мощный квазиравновесный электродуговой, индукционный или трансформаторный разряд, в большой удельной мощности реактора. Она обеспечивается высокой плотностью тока. Электромагнитная энергия трансформируется в тепловую энергию газа, заполняющего токовый канал. Возникает сильная температурная неоднородность по его сечению. В центре канала температура может достигать нескольких тысяч и даже десятков тысяч градусов (при пониженных давлениях), на периферии электрического разряда, вблизи стенок реактора – сотен градусов. В результате селективность химического процесса оказывается неудовлетворительной для обычно экспоненциальной зависимости скоростей химических реакций от температуры.

Сдерживающей причиной – является низкая единичная мощность генераторов плазмы, которые могут быть использованы для плазмохимии. Она достигает пока ~10 МВт. Одна из проблем, препятствующих повышению

мощности – создание дорогостоящих источников питания. Сегодня цена 1 Вт установленной мощности источника питания для электродугового плазмотрона постоянного тока ~0,5–0,75 долл. Для высокочастотных источников плазмы она заметно выше.

Квазиравновесная плазма в металлургии титана.

Одно из очевидных применений термической плазмы – диссоциативное разложение сложных соединений до атомов и радикалов с последующей закалкой продуктов разложения их быстрым охлаждением.

На рис. 2.17 показан термодинамически равновесный состав продуктов термической диссоциации TiCl_4 в температурном диапазоне 500–6000 К. При 5000 К и выше более 99 % титана и хлора находятся в атомарном состоянии. Быстрое охлаждение (закалка) до комнатной температуры может подавить обратные реакции окисления титана хлором и сохранить сверхравновесные для данной температуры пропорции титана и хлора, образовавшиеся в процессе высокотемпературной диссоциации:



Принципиально важно, чтобы скорость нуклеации атомов титана с образованием металлических частиц и скорость рекомбинации атомарного хлора были выше их скорости взаимодействия друг с другом, т. е. выше скорости растворения металлических частиц Ti хлором. Нуклеация атомов металла из его паров в инертной среде или вакууме носит беспороговый характер и идет по второму порядку. В присутствии хлора имеет место конкурирующий процесс травления макрочастиц хлором. При низких температурах хлор не взаимодействует с металлическим титаном. Конкуренция указанных процессов и определяет выход титана в данном процессе.

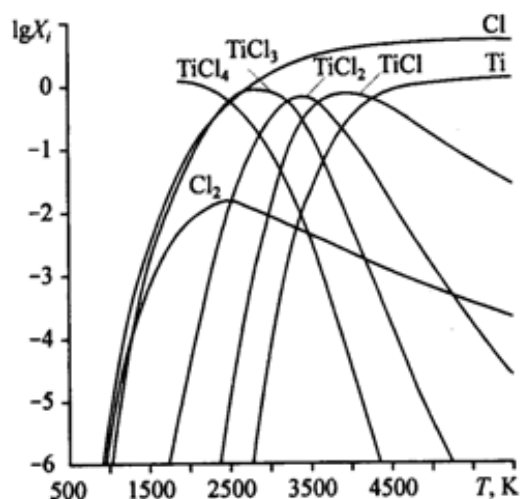


Рис. 2.17. Мольный (X) равновесный состав продуктов термической диссоциации TiCl_4

Другой важнейший аспект проблемы – затраты энергии на осуществление термической диссоциации. Энтальпия реакции ~2 МДж – это энергия, которую нужно ввести в 1 моль пара тетрахлорида для его диссоциации при температуре

5000 К. При высоких температурах возрастает температурный градиент между горячим плазменным ядром и стенками реактора (плазмотрона). Соответственно, растут и тепловые потери, связанные с кондукционным и конвективным переносом энергии. Эти потери определяются конструктивными особенностями оборудования и природой плазмообразующего газа – чем легче газ, тем они выше. Становятся ощутимыми и радиационные потери. Снизить затраты энергии возможно, во-первых, снизив температуру диссоциативного разложения паров тетрахлорида, например селективным нагревом электронного газа, и, во-вторых, введя в систему газ-восстановитель, который бы связывал хлор в термически стойкое соединение.

Наиболее перспективно получать порошок металлического титана или его гидрида в высокотемпературной смеси аргона, водорода и паров TiCl_4 . Удалось добиться максимального выхода титана 42 % (отношение массы полученного порошка к массе вводимого в реактор титана в составе тетрахлорида). Смесь паров тетрахлорида и транспортирующего газа подавалась под срез сопла. Это предохраняло электроды плазмотрона от контакта с хлорсодержащим газом. Полученный порошок был пирофорен, и его можно было извлекать из приемника только в атмосфере аргона.

На рис. 2.18 представлены результаты термодинамических расчетов равновесного состава исходной газовой смеси $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2$, выполненных в работе [3]. Необходимая температура для полной диссоциации титана в присутствии водорода снижается с 5000 до 4500 К за счет связывания хлора в гидрохлорид. Ниже 4000 К восстановительные свойства водорода исчезают, поскольку HCl диссоциирует. Водород в этих условиях выполняет функцию инертного газа. При этом энергия разряда дополнительно расходуется на диссоциацию водорода.

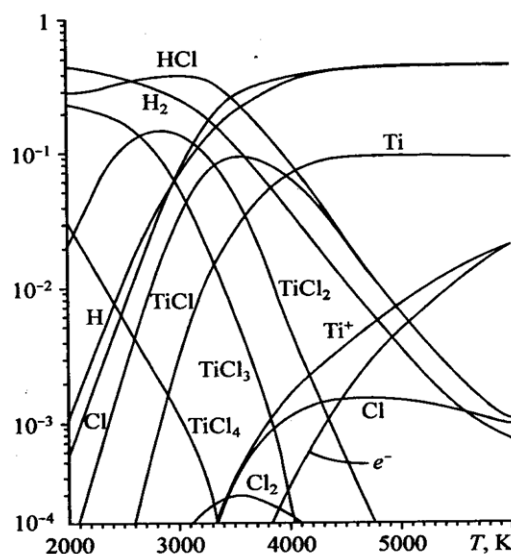


Рис. 2.18. Термодинамически равновесный состав исходной смеси $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2$

Введение в систему балластного газа – аргона, по объему в 1280 раз больше объема паров тетрахлорида титана (рис. 2.19), – уменьшает температуру, при которой титан преимущественно находится в атомарном состоянии, до 3000 К. Вместе с этим растет доля тепловой энергии, которая невосполнимо теряется при закалке, поскольку сверхстехиометрические количества водорода и аргона играют роль балластного газа, на нагрев которого тратится значительное количество электрической энергии, вводимой в разряд. Закалка переводит это высокоэнтальпийное тепло в низкоэнтальпийное за тысячные доли секунды.

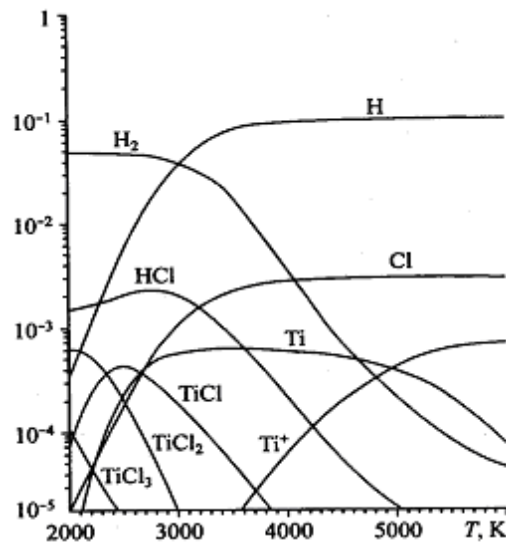


Рис. 2.19. Термодинамически равновесный состав исходной смеси:
1 Ar : 0,05 H₂ : 0,00078 TiCl₄

В работе использован струйный электродуговой плазмотрон с закалочным устройством в виде сопла Лавалья для быстрого охлаждения и закалки продуктов реакции. Проходя через сопло, диссоциированный в электрической дуге пар тетрахлорида титана расширяется, его тепловая энергия переходит в энергию направленного движения, и он охлаждается. В эксперименте была достигнута скорость охлаждения $\sim 10^9$ К/с. На рис. 2.20 представлен эскиз системы термического разложения хлорида титана и улавливания порошка.

Реакционная камера 1 с водоохлаждающей рубашкой и штуцерами 12, 12' для подачи воды стыковалась непосредственно с плазмотроном 2, генерирующим струю плазмы 3 на входе в реактор, 4 – место ввода исходной газовой смеси, 5 – место ввода дополнительного реагента, например, жидкого. На выходе реакционной камеры устанавливалось сопло Лавалья 6, где осуществлялось быстрое охлаждение газа. Дополнительно для ускорения охлаждения в сопло тангенциально подавался водород 7. Стенки сопла охлаждались водой, подаваемой в рубашку 13. Система улавливания продуктов реакции была двухступенчатая. Первая ступень 8 – обычный циклон, вторая – вымораживающая ловушка, охлаждаемая жидким азотом, для конденсации

хлора и хлороводорода и улавливания ультрадисперсных частиц металла, прошедших через циклон. Ловушка 9 предохраняла вакуумный насос 10 от попадания в него агрессивных газов.

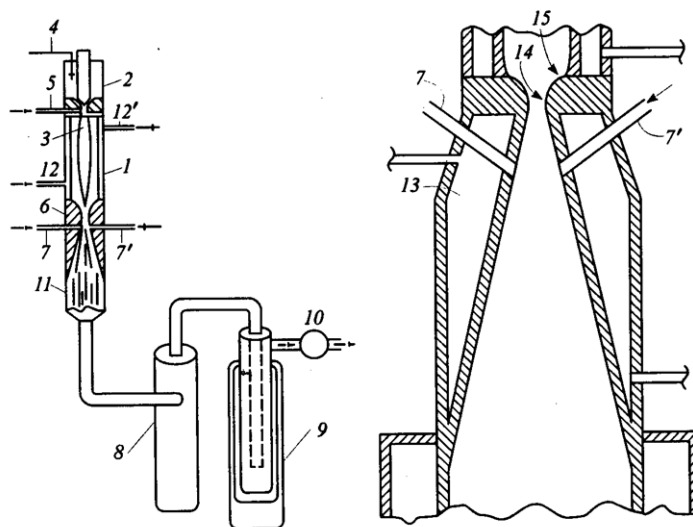


Рис. 2.20. Эскиз системы плазмотермического разложения тетрахлорида титана; справа – укрупненный эскиз сопловой части

Для реактора мощностью 12 кВт (напряжение на разрядном промежутке 30 В, ток 400 А, катод – медный водоохлаждаемый с вольфрамовой вставкой, анод – цилиндрический водоохлаждаемый медный диаметром 6 мм, длиной 20 мм) реакционная камера имела диаметр 6–11 мм и длину 20–150 мм. Плазмообразующий газ, об. %: аргон – 95, водород – 5. Скорость ввода газа 23,6 л/мин. Пар TiCl_4 с содержанием 5 г Ti/ч вводился нагретым до температуры 200°C через трубку из никелевого сплава. Из такого же сплава изготавливалась реакционная камера и сопло Лавали. Входная (сужающаяся) часть сопла 15 имела колоколообразную форму. Критическое сечение сопла 14 имеет диаметр 2 мм, расширяющаяся часть сопла на выходе – 12 мм, угол раскрытия 14°. За соплом следует охлаждающая секция из нержавеющей стали диаметром 12 мм и длиной 600 мм. Циклон имел входной и выходной диаметры 12 мм. Внутренний диаметр циклона 50 мм. Вакуумный насос обеспечивал давление в охлаждающей секции и системе улавливания 5–10 Торр. В час вырабатывалось 0,5 г порошка. Энергозатраты составляли 240 кВт·ч/кг Ti, а выход титана всего 10 %.

Позднее одним из авторов (А. Donaldson) в компании Idaho Titanium Technologies Inc. (ИТТ) был разработан и доведен до пилотного масштаба (20 кг/ч) полный технологический цикл синтеза титанового порошка от тетрахлорида до товарного продукта при финансовой поддержке правительства США. Использовались два масштаба мощности струйного дугового разряда: 125–400 и 700–1000 кВт. Технологическая схема представлена на рис. 2.21. Основная цель проекта заключалась в первую

очередь в устранении негативных характеристик плазмозакалочного процесса при малых мощностях разряда.

Для закалочных плазменных технологий, сильная температурная неоднородность по сечению реактора влияет на выход продукта и на затраты энергии. Чем выше температурный градиент, тем выше потери тепловой энергии и затраты электрической энергии на единицу продукции. При увеличении мощности электрического разряда и более равномерном заполнении им сечения реактора можно ожидать снижения этих потерь. В пилотном варианте RPQR-процесса энергозатраты составляли ~ 50 кВт·ч/кг Ti. Предполагается, что для реактора производительностью 150–200 кг/ч энергозатраты будут менее 20 кВт·ч/кг. Для производства дорогостоящих титана или солнечного кремния это вполне допустимо.

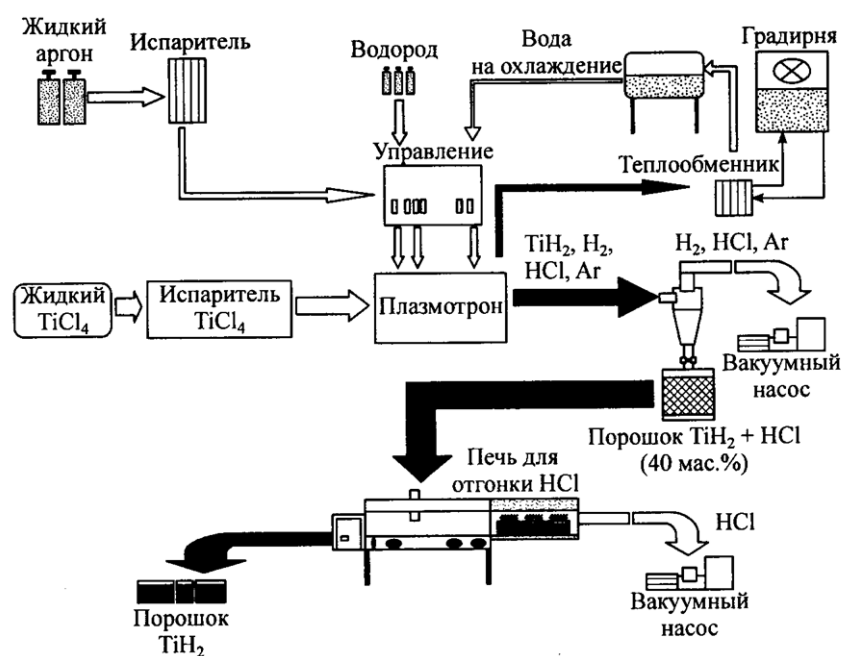


Рис. 2.21. Укрупненная технологическая схема RPQR-процесса

Одна из труднейших проблем – уловить целевой продукт, в данном случае ультрадисперсные частицы титана или гидроксида титана. В пилотном варианте RPQR-процесса эта проблема решается батареей циклонов. Бункеры циклонов для улавливания порошка имеют систему герметизации, которая позволяет предохранять пирофорный порошок TiH_2 от доступа воздуха. Уловленный продукт содержит в своем составе примерно 40 масс. % адсорбированного на поверхности безводного гидрохлорида (HCl) и порядка 1 % субхлоридов титана ($TiCl_2$, $TiCl_3$). Очистку от этих компонентов производят прокалкой порошка в вакууме 0,01–0,1 Торр. При температуре 165–185°C удаляется HCl , при 350–450°C – $TiCl_3$, при 750–850°C – $TiCl_2$. Для длительного хранения предпочтительно оставлять титан в виде гидроксида. В этом случае отгонку хлоридов с поверхности порошка производят в токе водорода при атмосферном

давлении. При высоких температурах водород как легирующая микродобавка повышает пластичность титана и снижает напряжения в его микроструктуре. Поэтому в некоторых вариантах гидрид титана прессуют в компактное изделие и затем подвергают его термической обработке. Водород в этом случае удаляется только частично.

Универсальность закалочной плазменной технологии в ее пригодности для получения широкого спектра титановой продукции от низших хлоридов титана до гидридных порошков титана, чистого титана и его сплавов при смешении паров тетрахлорида титана и паров хлоридов других металлов. Технологию характеризуют высокая производительность, что позволяет на порядок снизить капитальные затраты и полностью автоматизировать процесс, и умеренные (для производства титана) прямые затраты электрической энергии. Если удастся добиться снижения удельных затрат энергии до 20 кВт·ч/кг и близкого к 100 % выхода продукта, то плазменный реактор мощностью 10 МВт будет производить в час 500 кг, или более 4 тыс. т титана в год. Вместе с тем, RPQR-процесс требует заметно более высокой технологической культуры и совмещения в одной технологической линии получения не только порошка, но и компактных изделий из него.

Изучение полного технологического цикла от тетрахлорида титана до готового изделия позволило авторам RPQR-процесса сделать следующие выводы о его преимуществах.

1. Технология Кролла характеризуется высокими капитальными затратами: 200 млн долл. для строительства производства ~10 тыс. т Ti/год, или 20 долл./кг Ti в год. RPQR-процесс характеризуется на порядок меньшими удельными капитальными затратами. В первую очередь это связано с высокой производительностью плазмохимического реактора.

2. Традиционное титановое производство сопряжено с технологически сложным магниевым производством. Электролизный магний неизбежно загрязнен примесями, попадающими в расплавленный металл из электролита и электродов. С другой стороны, водород – единственный расходуемый компонент RPQR-процесса, существенно дешевле и технологичнее в получении.

3. Кролл-процесс – периодический, многостадийный, требующий дорогого в обслуживании оборудования. Количество стадий для RPQR-процесса – заметно меньше, а сам процесс может быть непрерывным. Он начинается и прекращается практически мгновенно, легко управляется и автоматизируется.

4. В современном методе получения порошков из компактного титана используется гелиевая плазма с вращающимся электродом из титана, катодом – из вольфрама. Ионы гелия, бомбардируя поверхность анода, нагревают ее до температуры плавления. Формирующиеся капли под действием центробежной силы покидают анод, в полете приобретая сферическую форму, быстро охлаждаясь со скоростью 10^5 К/с и кристаллизуясь в частицы приблизительно 175 мкм в диаметре. RPQR-процесс позволяет получать

сферические частицы титана непосредственно из TiCl_4 , минуя стадию выплавки компактного металла рис. 2.22. Это снижает стоимость титанового порошка с 80 долл./кг до 10–20 долл./кг.

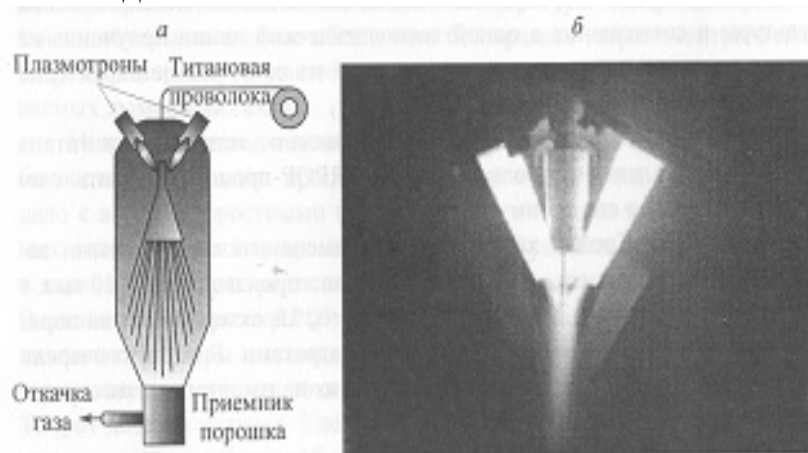


Рис. 2.22. Схема установки плазменной атомизации титановой проволоки, вводимой в разряд (а), и фотография разряда (б)

Кроме водорода, для восстановления титана из его тетрахлорида в плазменной струе электродугового нагревателя предложено дополнительно использовать пары щелочных или щелочноземельных металлов, что позволяет снизить температуру реакции до 1800–2500 К. Металлический титан собирается в виде расплава под реактором, а пары хлоридов щелочных (щелочноземельных) металлов отводятся с потоком отходящих газов и конденсируются в отдельном сборнике.

Плазменно-металлургические процессы в неравновесных разрядах.

Типичный способ создания неравновесности с высокой удельной мощностью и простым аппаратным оформлением – генерирование плазмы тлеющего разряда при давлениях порядка 0,01–0,1 атм. Такое низкое давление препятствует использованию тлеющего разряда в крупнотоннажном производстве. Неравновесный разряд можно организовать и при атмосферном давлении подачей высоковольтных или СВЧ-импульсов малой длительности

В неравновесной плазме тлеющего разряда исследовались реакции водородного восстановления галогенидов титана, циркония и бора. При восстановлении TiCl_4 получили смесь, на 90 % состоящую из металлического титана и на 10 % – из его низших хлоридов. При нагревании этой смеси в вакууме получали металл чистотой 99,6 %.

ГЛАВА 3. НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Титановый шлак, как и диоксид титана, обнаруживает полупроводниковые свойства и может использоваться в качестве электродного материала. Хорошая электропроводность характерна для субоксидов титана, содержащихся в шлаке. Эти субоксиды характеризуются типичной кристаллической структурой, имеют общую химическую формулу Ti_nO_{2n-1} где n – целое число не менее 4 (Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} , ...). Уже при комнатной температуре они имеют удельное электросопротивление меньше, чем удельное электросопротивление чистого графита ($630 \cdot 10^{-6}$ Ом·см для Ti_4O_7 и $1300 \cdot 10^{-6}$ Ом·см для графита).

Ниже представлены два наиболее интересных электрохимических метода, использующих высокую проводимость частично восстановленного диоксида титана [3].

3.1. МЕТОД QITi ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ВЫПЛАВКИ ТИТАНА

Ведущий мировой производитель титановых шлаков канадская компания Quebec Iron & Titanium Inc. предложила способ непрерывного электрохимического извлечения металлического титана или титанового сплава из электропроводных соединений, содержащих оксиды титана в жидком состоянии, таких как расплав титанового шлака, ильменита, лейкоксена, перовскита, титанита, природного или синтетического рутила.

Способ включает следующие этапы процесса и аппаратное оформление.

1. Электродуговой переплав титанового концентрата с углеродным восстановителем в отдельной печи с выпуском расплавленного титанового шлака в электролизер для получения ванны электропроводной жидкости, действующей в качестве жидкого катода.

2. Жидкий катодный материал покрыт сверху слоем жидкого электролита (CaF_2) либо твердого электролита, проводящего ионы кислорода при высокой температуре (бета-глинозем или оксид циркония, стабилизированный иттрием).

3. В качестве анода, погруженного в электролит, используют либо расходуемый угольный, либо не расходуемый инертный анод (рис. 3.1), либо растворимый анод, изготовленный из электропроводных соединений титана – оксидов, карбидов, боридов, силицидов, нитридов или их смесей. Наконец, авторы предлагают использовать еще и газодиффузионный анод, через который на границу раздела анода с электролитом подводится либо пар углеводородов, либо природный газ, водород, аммиак, или отходящий газ, получаемый при плавлении ильменита с антрацитовым углем в электродуговой печи, следующего состава, об. %: CO – 85, H_2 – 15.

4. Среднее напряжение электролиза при высоких температурах 1500–1800°C ~2–3 В, катодная плотность тока ~5 кА/м².

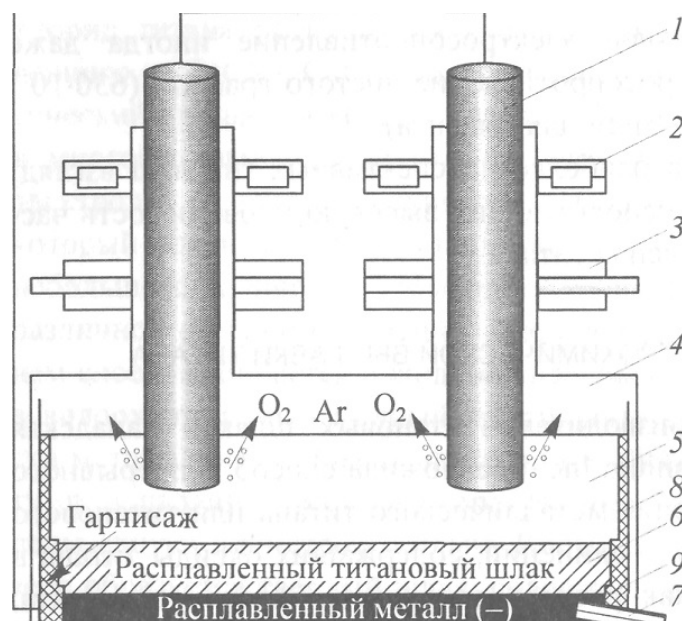


Рис. 3.1. Схема электролизера для выплавки титана из титанового шлака в QITP-процессе:

1 – аноды; 2 – водоохлаждаемый фланец; 3 – шлюзовая камера; 4 – герметичная камера электролизера; 5 – электролит; 6 – расплавленный шлак (катод); 7 – слив металла; 8 – корпус катодной ванны; 9 – жидкий металл

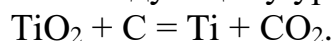
В процессе электролиза из шлака в первую очередь выделяются металлические примеси (Fe, Mn, Cr, V и др.), имеющие меньший восстановительный потенциал, чем титан. Капельки металлического железа и растворенных в нем других металлов под действием силы тяжести оседают на дно электролизера, образуя ванну расплава, в то время как анионы кислорода мигрируют внутри электролита из расплавленных солей по направлению к аноду. В случае с расходуемым угольным анодом на нем выделяется углекислый газ. Как только все железо и другие металлы-примеси восстановлены, образовавшуюся жидкую ванну сифонируют или сливают. Аппарат оснащен водоохлаждаемыми фланцами и шиберами для извлечения и загрузки материалов без загрязнения электролизера атмосферными газами. Когда первый раскисленный металл (железо) или его сплав извлечен, температура шлакового и солевого расплавов повышается с помощью джоулевого нагрева, чтобы не допустить возрастания вязкости и застывания шлака из-за повышения в нем содержания диоксида титана. Благодаря рабочей температуре, которая выше температуры плавления металлического титана (1670°C), и разности плотностей жидкого титана ($\rho = 4,5 \text{ г/м}^3$) и расплава титанового шлака ($\rho = 3,51 \text{ г/м}^3$), электроосажденный титан на границе раздела шлака и электролита образует капельки жидкого металла, которые, как и капли железа, под действием силы тяжести опускаются на дно электролизера, образуя ванну

жидкого металлического титана. Ванна жидкого металла также служит эффективным токосъемником и не препятствует диффузии кислорода на границе раздела шлака.

Шлаковый расплав подается напрямую из электродуговой печи в электролизер при температуре процесса для сохранения теплоты расплава. Это дает возможность поддерживать энергопотребление электролизера на низком уровне. Температура расплава титанового шлака находится в диапазоне 1570–1860°C в зависимости от содержания диоксида титана, которое обычно составляет 77–85 % для необогащенных титановых шлаков и 92–96 % для расплавов, приготовленных из обогащенного титанового шлака, природного или синтетического рутила.

Как правило, расплавленный титановый шлак заливается в электролизер, в котором уже находится электролит, приготовленный из расплава неорганических солей или их смесей. В качестве электролита используют токсичный (ПДК = 2 мг/м³) металлургический плавиновый шпат CaF₂ (t_{пл} = 1418°C, t_{пл} = 2530°C, ρ = 3,181 г/м³), поскольку при предельной температуре электролиза, соответствующей температуре плавления диоксида титана (1870°C), остальные галогениды щелочных и щелочноземельных металлов либо существуют в газообразном состоянии, либо имеют высокое давление паров и, следовательно, большую скорость уноса из ванны.

Электролизер для непрерывной эксплуатации состоит из высокотемпературной ванны с графитовым анодом, который устанавливается и извлекается из электрохимического реактора без доступа воздуха и влаги через герметичные шлюзы, закрываемые шиберами. Огнеупорные стенки охлаждаются водой снаружи для сохранения выкристаллизовавшегося слоя (гарнисажа) из металлического титана, титанового шлака и электролита. В ходе электролиза тепло подается в электрохимический реактор только с помощью джоулева (резистивного) нагрева. Электролиз ведется пропусканием постоянного тока между катодом из расплава титанового шлака и анода. Анионы кислорода, удаленные из диоксида титана, мигрируют по направлению к угольному аноду, где выделяется углекислый газ. Общая электрохимическая реакция соответствует реакции карботермического восстановления диоксида титана по следующему уравнению:



Реакция завершается, когда возникает анодная поляризация вследствие сокращения количества анионов кислорода в ванне. Жидкий металлический титан удаляется из электролизной ванны под атмосферой инертного газа и отливается в большие слитки с содержанием титана не менее 99,9 масс. %. Конечная чистота металла соответствует чистоте титановой губки по содержанию остаточного кислорода, азота, железа и хлора. Твердость по Бринеллю HB-60. Удельный расход электроэнергии ниже 7 кВт·ч на 1 кг металлического титана.

По мнению авторов патента, изобретение решает множество, если не все, из ранее существовавших проблем, относящихся к электролитическому производству металлического титана. Его преимущества по сравнению с другими электрохимическими методами они видят в следующем:

1) непрерывная электрохимическая дезоксидация за один цикл смесей разных оксидных соединений титана, таких как необогащенный титановый шлак – намного более дешевый, чем традиционное сырье (тетрахлорид титана или чистый диоксид титана) в других электрохимических технологиях;

2) использование расплава титанового шлака в качестве катодного материала, без предварительной обработки или введения добавок;

3) использование высокой теплоты расплава титанового шлака, так как его можно напрямую подавать в ванну из электродуговой печи, применяемой в традиционной титановой промышленности для плавки ильменита;

4) ведение электролиза при температуре выше температуры ликвидуса титанового шлака и точки плавления металлического титана, что позволяет быстро выводить продукт из зоны реакции благодаря разнице плотностей шлака и металла;

5) использование высокотемпературного электролита (CaF_2) с повышенной температурой кипения, который является хорошим переносчиком анионов кислорода;

6) использование гарнисажа для теплоизоляции ванны расплава и защиты стенок реактора от коррозии;

7) использования любых типов анодов (углеродных, инертных, газодиффузионных);

8) чистый жидкий титан отливается непосредственно на выходе из электролизера в большие титановые слитки.

Предлагаемая технология поясняется авторами патента на следующем примере. Масса необогащенного титанового шлака 0,1 кг с содержанием TiO_2 не менее 85 % дробится и размалывается до частиц крупностью от 0,075 до 0,420 мм. Далее размолотый титановый шлак подвергается магнитной сепарации. Ферромагнитные фазы, такие как свободное металлическое железо, попавшее в титановый шлак во время плавки, и связанные с ним силикатные минералы, хорошо удаляются в магнитном поле 0,3 Тл. Затем остатки материала подвергаются повторной магнитной сепарации, проводимой в поле 1 Тл. Немагнитные фракции (например, свободные оксид алюминия или силикаты) также отбрасываются. Оставшийся материал состоит из тонко очищенного размолотого обогащенного титанового шлака.

Размолотый материал загружается в чистый молибденовый тигель с внутренним диаметром 5,08 см, высотой 10,16 см и ставится в высокотемпературную печь с графитовым нагревательным элементом. Камера печи закрывается с помощью водоохлаждаемых фланцев, герметичность обеспечивается кольцеобразным уплотнением из фторкаучука или отоженной

меди. Конструкция аппарата выбрана такой, чтобы обеспечить герметичность электролизера при повышенных температурах. По мере нагрева печь очищается от фоновых загрязнений откачкой до вакуума 1 Па. Когда достигается температура 1200°C, в вакуумную камеру подается чистый аргон. Предварительно аргон очищается, проходя через пароосушитель и поглотитель кислорода, изготовленный из мелкой стружки циркония, нагретой до 900°C.

Затем температура повышается до 1700°C и поддерживается на этом уровне примерно в течение 1 ч. Как только титановый шлак полностью расплавится, его охлаждают внутри тигля. Затем добавляют 0,2 кг чистого хлорида кальция, который служит электролитом. Печь снова закрывается герметично и нагревается в вакууме, пока не будет достигнута температура плавления чистого хлорида кальция (775°C). При этой температуре включается подача чистого аргона, а температура повышается до тех пор, пока не достигнет значения 950°C. Затем стержень расходуемого угольного анода диаметром 1,905 см погружается в электролит с межэлектродным расстоянием 1,5 см между анодом и поверхностью титанового шлака.

После достижения теплового равновесия начинается процесс электролиза в гальваностатических условиях (т. е. при постоянном токе) путем подачи тока между расходуемым угольным анодом и катодом из твердого титанового шлака от источника постоянного тока. Нарастающий катодный ток со скоростью 0,5 кА/(м²·мин) подается до тех пор, пока его плотность не достигнет значения 5 кА/м². В процессе электролиза среднее напряжение на ванне ниже 4 В. На границе раздела шлака и электролита в ходе электрохимической дезоксидации получается твердый слой титанового сплава.

По завершении реакции, т. е. когда возникает анодная поляризация вследствие сокращения количества анионов кислорода в ванне, тигель охлаждается, а хлорид кальция извлекается отмывкой горячей водой. На поверхности титанового шлака, обращенной в расплав, появляется тонкий металлический слой в несколько миллиметров, в основном состоящий из титанового сплава со средним химическим составом, масс. %: Ti – 69, Fe – 25, Mn – 2,5, Cr – 2,0, Si – 1,5. Под этим металлическим слоем можно выявить ниже расположенные слои от серо-голубого до золотисто-коричневого и темно-коричневого цветов, состоящие из различных зон титанового шлака с пониженным содержанием кислорода, что подтверждает постепенный процесс дезоксидации.

Поскольку железо и другие примеси остаются в слое титана, конечная чистота металла низкая и обычно не удовлетворяет спецификациям на титановую губку. Более того, в этих условиях процесс электрохимического получения титана характеризуется чрезвычайно низкой производительностью (табл. 3.1). Очень высокое энергопотребление (700 кВт·ч/кг Ti) и выход по току 0,5 % объясняются низкой скоростью диффузии анионов кислорода в слое металла и увеличивающимся расстоянием между анодом и шлаком.

Повышение температуры улучшает химизм процесса и его экономические характеристики. Наилучшие результаты по чистоте продукта, энергозатратам и выходу по току получены при температурах выше 1700°C.

Таблица 3.1

Основные параметры электролиза при различных температурах

Температура, °C	Энергозатраты, кВт·ч/кг Ti	Выход по току, %
950	700,0	0,5
1100	346,0	2,4
1350	31,0	13,0
1350*	18,0	36,0
1700**	6,8	90,0

Примечания: * катод предварительно спечен;

** угольный анод.

Высокая удельная электропроводность титанового шлака, растущая с температурой, сокращает активное падение напряжения и тем самым снижает общее напряжение на ванне и удельное потребление энергии. Основное тепло в ванну передается из электродуговой печи с расплавом шлака. Высокая температура, которая варьируется в диапазоне 1570–1860°C в зависимости от содержания FeO и других примесей в шлаке, обуславливает хорошую кинетику электрохимической реакции. Жидкий титан со дна ванны под инертным газом разливается сразу в изложницы для получения слитков компактного металла.

Проведение электролиза в солевых электролитах, имеющих большие потенциалы разложения, увеличенный ионообмен, низкое давление пара и отличную способность растворять большие количества анионов кислорода, позволяет работать при повышенных плотностях тока, что невозможно в традиционном электролизе при температуре ниже температуры плавления титана. Основное принципиальное отличие QIT-технологии от обычного электролитического способа восстановления хлоридов титана в солевых расплавах заключается в том, что процесс ведется при температуре выше точки плавления титана. Такие температуры недоступны для хлоридного электролиза из-за высокой летучести хлоридов титана при высоких температурах.

По существу, авторы технологии применили для титана схему электролиза алюминия в криолит-глиноземных расплавах. Отличие в том, что для алюминиевого электролизера температура электролита ниже температуры плавления Al_2O_3 , который переходит в жидкое состояние в ванне, только растворяясь в криолите. Оксид титана в составе шлака вводится в систему сразу в расплавленном состоянии и служит катодом. Между ним и электролитом образуется контактная поверхность, равная по площади ванне, чего нет в алюминиевом электролизере. Благодаря этому не существует ограничения по количеству вводимого оксида на восстановление, в то время как для

традиционной алюминиевой технологии количество вводимого глинозема ограничивается его растворимостью в криолите.

Тем не менее QIT-технология обладает рядом существенных недостатков, которые затрудняют ее практическую реализацию.

Высокая температура процесса на начальной стадии выплавки собственно титана снизу ограничена температурой плавления диоксида титана (1870°C), остающегося в шлаке после извлечения из него примесей (в основном, оксидов железа), которые снижают температуру плавления и вязкость шлаков. (По мере деоксидации температура плавления шлака падает, поскольку низшие оксиды титана имеют меньшую температуру плавления.) В свою очередь, высокая температура накладывает очевидные ограничения на конструкционные особенности электролизера и на выбор электролита – в данном случае дорогостоящего и токсичного флюорита. Применяемый в FFC-технологии расплавленный нетоксичный дешевый CaCl_2 имеет температуру кипения 1957°C и для данного процесса не годится.

Процесс циклический с перепадом температур по ходу процесса от 1550°C до $1870\text{--}1900^{\circ}\text{C}$, с периодической загрузкой расплавленного титанового шлака и периодической выгрузкой вначале расплавленных в железе примесей, затем титана. Причем выгрузка титана должна проходить при температуре выше точки плавления и в инертной среде.

Поскольку разделение титана и примесей ведется последовательно по ходу процесса и в том же аппарате, маловероятно, чтобы получаемый титан отличался высокой чистотой по металлическим примесям, поскольку он скапливается в той же ванне, откуда перед этим был удален расплав примесей.

В патенте ничего не говорится о потерях титана, которые неизбежны с удаляемыми примесями, например, чтобы «смыть» их остаток перед началом основного процесса восстановления остающегося диоксида титана или на стадии магнитного обогащения шлака.

Процесс наиболее эффективен при его сопряжении со стадией получения титанового шлака. При работе с привозным сырьем или рутиловыми концентратами в технологической схеме должна присутствовать электродуговая печь для их предварительного расплавления перед загрузкой в электролизер.

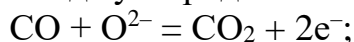
Наконец, главный недостаток QIT-технологии, как и всех процессов, имеющих дело с диоксидом титана, заключается в том, что гарантированно чистый диоксид можно получить, за одним исключением, только окислением кислородом или водяным паром предварительно очищенного тетрахлорида титана. Именно такой TiO_2 , а не обогащенный шлак, содержит минимальное количество примесей и пригоден для выплавки металла требуемой чистоты. Разумеется, при условии, что он не загрязняется электролитом и материалами анода и стенок ванны. Использование же чистого диоксида ухудшает экономику QIT-процесса, делает ненужной стадию магнитного обогащения шлака

и добавляет как минимум четыре технологических передела: хлорирование шлака, ректификацию $TiCl_4$, его окисление до TiO_2 и предварительную плавку для загрузки в электролизер.

3.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМОТРОНА В ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ТИТАНОВОГО ШЛАКА

Устранить электродуговую печь и твердый анод из технологической схемы электролиза расплавленных титановых шлаков QIT-процесса можно с помощью плазмотрона. Он выполняет функцию анода, который через ионизованный монооксид углерода контактирует с расплавленным шлаком (рис. 3.2). Монооксид взаимодействует с ионами кислорода в металлургическом шлаке с образованием диоксида углерода. Титан восстанавливается на катоде. Его функции выполняет нижняя часть электролизера в виде твердых дендритов, которые, достигнув определенного размера, диспергируются в шлаке. По мере расходования диоксид титана вводится в шлак для поддержания его требуемой концентрации.

Металлургические шлаки характеризуются высокой ионной проводимостью по кислороду и почти нулевой электронной проводимостью. В качестве модели шлака была выбрана смесь CaO – 20 %, MgO – 15 %, TiO_2 – 65 %, которая находилась в жидком состоянии при температуре процесса $1500^\circ C$. Смесь характеризуется высоким содержанием диоксида титана, обладает низкой вязкостью и высокой проводимостью по ионам кислорода. Из трех оксидов восстанавливался только титан. В зоне контакта плазмы монооксида углерода и шлака протекает анодная реакция:



на катоде шло восстановление титана:

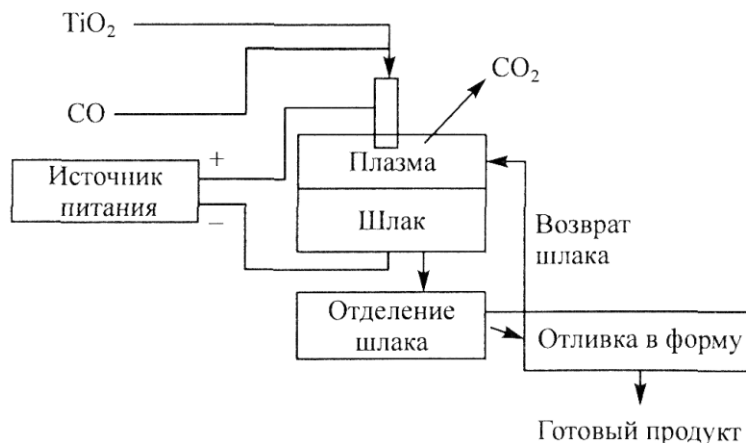
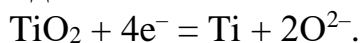
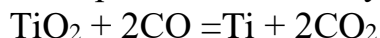


Рис. 3.2. Электролиз титана в расплавленном шлаке с использованием плазменного анода

Ионы кислорода двигались к аноду через ионопроводящий шлак, где вступали в реакцию с СО. Суммарная реакция



смещается вправо при наложении соответствующего электрического потенциала между анодом и катодом. Установлено, что предпочтительно иметь либо расконтрагированный плазменный столб, либо перемещающийся с большой скоростью над поверхностью дуговой разряд. При использовании инертного газа вместо монооксида углерода на поверхности шлака выделяется кислород.

После отмывки от шлака поверхность титановых кристаллов оказывалась загрязненной кислородом. Полученный металл, по мнению авторов работы, был пригоден для коррозионно-стойких покрытий и характеризовался низкой стоимостью – 4–6 долл./кг.

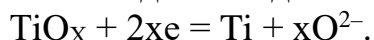
Заметно улучшить этот процесс удалось в Массачусеттском технологическом институте, увеличив его температуру до 1700°C.

Недостаток описанного выше процесса по сравнению с QITI-технологией в том, что он использует оксидный электролит с переменным составом вместо высокотоксичного, но стабильного фторидного электролита. В результате полученный титан был загрязнен магнием и кальцием.

3.3. FFC–CAMBRIDGE-ПРОЦЕСС

Наибольшую известность из принципиально новых получила технология FFC–Cambridge прямого электрохимического восстановления диоксида титана до титана в расплавленном хлориде кальция, разработанная в 1997 г. в Кембриджском университете (Великобритания) коллективом ученых: Дерек Фрей (Derek Fray), том Фартинг (Tom Farthing) и Джордж Чен (George Chen). В сопроводительных статьях она характеризуется как прорывная технология производства титана, которая может привести к заметному сокращению затрат на его производство. В лабораторных опытах установлено, что реакция восстановления титана при 950°C идет на катоде, выполненном из TiO_2 . На графитовом аноде, как и в QITI-технологии, выделялся CO_2 . В качестве расплавленного солевого электролита был выбран CaCl_2 из-за высокой растворимости и подвижности в нем ионов кислорода.

Кислород, входящий в состав катода, ионизуется, растворяется в солевом расплаве и мигрирует под действием электрического поля к аноду, где разряжается, восстанавливается до молекул и удаляется из реактора либо в виде чистого кислорода, либо в составе углекислого газа при использовании угольного анода. Катодный процесс описывается следующим уравнением:



Отрицательный потенциал на катоде поддерживается при значениях меньше потенциала электрохимического восстановления кальция из его хлорида.

Для того чтобы проверить техническую осуществимость концепции дезоксидации диоксида титана по приведенной выше схеме, выполнено несколько экспериментов. Отжигом при 700–900°C на воздухе на поверхности химически чистой титановой фольги сформирована оксидная пленка толщиной 550 мкм. Затем фольга погружалась в электролит и использовалась как катод. В эксперименте температура поддерживалась на уровне 950°C для увеличения скорости реакции. Потенциал катода был понижен до –0,85 В. Электролиз длился около часа. Затем электрод вынимали из электролита, охлаждали и промывали водой. Вместо оксида проявлялась металлическая поверхность, а оптический микроскоп подтвердил, что окалина трансформировалась в пористый металлический слой. Тест на микротвердость, выявил, что уровень кислорода в глубине слоя возрастает значительно. Это свидетельствует о том, что эффективно кислород можно экстрагировать из оксидной пленки только при более отрицательных значениях катодного потенциала.

В дальнейших опытах в качестве катода использовалась также окисленная титановая фольга, анодом служил круглый графитовый стержень, электролитом – расплавленный CaCl_2 в титановом тигле при температуре 950°C. Площадь погруженного в электролит катода составляла 3 см², приложенное напряжение – 2,8–3,2 В, что ниже напряжения разложения CaCl_2 с учетом потерь напряжения из-за сопротивления электродов, электролита и других элементов электрической цепи. Ток зависел от приложенного напряжения, катодной поверхности и толщины окислы и варьировался в пределах от 1 А в начале процесса до остаточного значения 0,2 А в конце. Через время от 30 мин до нескольких часов электролиз останавливали и катод извлекали в инертной атмосфере при температуре чуть выше температуры плавления CaCl_2 . После отмывки водой становилась видна металлическая поверхность на месте окислы. Оксидная пленка полностью превратилась в пористый металлический слой, слегка усевший. Образцы после электролиза подвергались плавлению в вакууме для анализа на содержание кислорода. Обнаружено, что оно варьировалось от значений в исходной титановой фольге до значений ниже предела обнаружения (200 ррт).

Результаты этих экспериментов показывают, что электрохимическое восстановление непосредственно до металла в расплавленном CaCl_2 возможно. Для подтверждения этого изготавливались таблетки диаметром 5–10 мм и толщиной 2–10 мм из порошка TiO_2 крупностью 0,25–5 мкм как анатазной, так и рутильной модификации, прессованием или шликерным литьем. Результаты при этом различались незначительно, хотя литье предпочтительнее как более быстрый и удобный метод получения электродов любой формы. Метод литья удобен также для получения электродов из смесей порошков.

После отжига при 800–950°C на воздухе в течение от 48 до 2 ч (чем выше температура, тем меньше время) прочность таблеток возрастала, и в них можно было сверлить отверстия для нанизывания на проволоку. Пористость отожженных таблеток оценивалась из отношения веса к объему сравнительно с удельной плотностью рутила и далее подтверждалась разницей в весе на воздухе и в чистой воде. Пористость была обычно 40–60 %, в зависимости от давления прессования или плотности суспензии, температуры и времени отжига. Таблетки помещались на дно проводящего тигля (из графита или титана) или нанизывались на проволоку в случае использования алундового тигля (рис. 3.3).

Все эксперименты выполнялись в герметизированном инконелевом (Inconel – жаро- и коррозионно-стойкий сплав на основе Ni с 14–17 % Cr и 6–10 % Fe) реакторе высотой 57 см и внутренним диаметром 10 см, который непрерывно продувался аргоном (150–180 мл/мин). Напряжение 3,0–3,2 В прикладывалось между графитовым стержневым анодом и стенкой сосуда или проволочкой. Плотность начального тока была 10 А/м. Этот ток постепенно падал до нижнего предела (фоновое значение) в течение 5–24 ч в зависимости от числа таблеток. Для относительно больших таблеток, нанизанных на проволочку, ток моментально нарастал и уменьшался слабо. После электролиза и отмывки таблетки имели серый металлический цвет. Сканирующий электронный микроскоп показывает, что частицы оксида титана 0,25 мкм трансформировались в металлические титановые частицы 12 мкм, которые срослись друг с другом, так что структура таблетки напоминает структуру титановой губки в методе Кролла (рис. 3.3).

Сам электролиз проводился в титановом, алундовом или в графитовом тиглях глубиной 10–15 см, внутренним диаметром 2,5–8 см. В него загружалось 150–200 г CaCl_2 и таблетки TiO_2 общим весом 1–3 г. Анодные газы электролиза включали кислород и оксид углерода, как показали сенсоры и газовая хроматография. После электролиза титановую фольгу или таблетки на проволоке извлекали из тигля при температуре чуть выше температуры плавления соли, охлаждали и затем отмывали водой. Для таблеток, помещенных на дно проводящего тигля-электролизера, применяли следующую процедуру: их охлаждали вместе с солью до комнатной температуры, затем отмывали от соли водой.

Напряжение электролиза (2,8–3,2 В) с учетом падения напряжения на внутреннем сопротивлении, подбиралось таким, чтобы разложения CaCl_2 не происходило, но происходило восстановление оксидов, входящих в состав таблетки. Общее сопротивление цепи и электролита было около 0,5–1,0 Ом.

Установлено, что с наложением электрического напряжения в порах таблетки начинается восстановление диоксида до низших оксидов и далее до металла через образование высокопроводящих фаз Магнелли (Magnelli) TiO_2 . В порах таблетки идет ионизация кислорода. Анионы кислорода растворяются

в CaCl_2 , диффундируют из таблетки в межэлектродную зону и затем разряжаются на аноде. Наиболее вероятная лимитирующая стадия процесса – диффузия кислорода через твердую фазу.

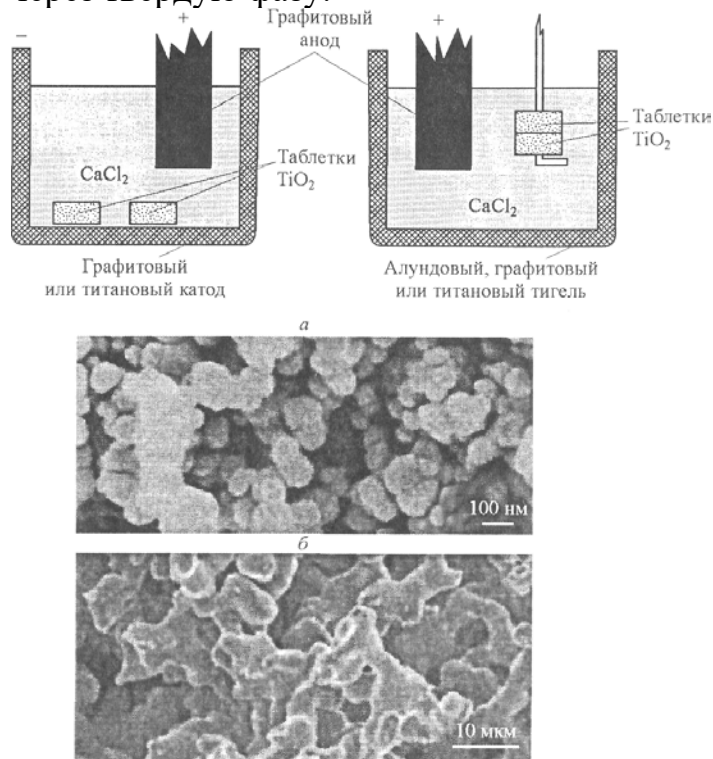


Рис. 3.3. Электрохимическая ячейка для демонстрации FFC–Cambridge-процесса (вверху); фотографии (внизу) со сканирующего туннельного микроскопа поверхности исходной таблетки из TiO_2 , полученной прессованием под давлением 750 кг/см^2 и отожженной при температуре 850°C в течение 48 ч (а), и поверхности той же таблетки после электролиза (3,2 В, 950°C) в течение 12 ч (б)

В FFC-технологии процесс производства титана состоит из следующей последовательности операций. Порошок чистого диоксида титана либо сразу спрессовывается в катоды, либо смешивается с соответствующим связующим и отливается в катоды с помощью одного из способов, традиционного для производства керамики, например, прокатом или шликерным литьем. Сформованный катод затем прокаливается, чтобы получить цельный керамический материал. После спекания фасонные изделия используются как загружаемые катоды. Восстановление титана идет в закрытом электролизере, заполненном инертным газом. Электролизер спроектирован для непрерывной работы с катодами, устанавливаемыми и вынимаемыми на разных этапах по ходу процесса через автоматические воздушные шлюзы. Контролируя катодный потенциал, можно полностью удалить кислород из диоксида титана. Остается металл высокой чистоты, сходный по морфологии с губкой, полученной магниетермическим способом. Напряжение на ванне приблизительно 3 В, что ниже напряжения разложения CaCl_2 (3,25 В при 950°C), поэтому хлор не выделяется на аноде, но намного выше напряжения

разложения TiO_2 (1,85 В при 950°C). Для снижения содержания кислорода в титане необходимо достаточное перенапряжение. Смеси других оксидов металлов с TiO_2 в исходном катоде также восстанавливаются до металлов, обеспечивая возможность производства титановых сплавов, несмотря на их различную микроструктуру. Авторы FFC-процесса отмечают, что ему пока присуще несколько недостатков, которые должны быть устранены, прежде чем он будет расширен до промышленного применения.

Во-первых, достаточно низкая производительность электролиза, объясняемая медленной диффузией кислорода в слое твердого металлического титана к границе раздела катода и электролита. Требуется много часов для полного восстановления пористых гранул спеченного TiO_2 , и, соответственно, необходима большая площадь поверхности катода.

Во-вторых, как и в процессе Кролла, FFC-процесс ведется в периодическом режиме: после загрузки и дезоксидации катодов они извлекаются из электролизера, и содержащийся в порах титановой губки CaCl_2 удаляется водным выщелачиванием.

В-третьих, требуется дополнительный процесс подготовки катодов из диоксида титана.

Хотя технология была уверенно продемонстрирована на уровне 1 кг, вопрос о работе в промышленном масштабе остается еще открытым. Примечательно, что целью программы является разработка технологии производства не только губки чистого титана, но и губок различных Ti-сплавов.

Преимущество FFC-технологии заключается в легкости, с которой можно производить некоторые сплавы. Например, сплавы титан – никель с памятью формы трудно получать смешением жидких металлов из-за их сильно отличающейся плотности. В технологии FFC такой сплав можно легко получить смешиванием оксида титана и оксида никеля в надлежащих пропорциях и спеканием из этой смеси катода, который затем подвергается электролизу. Считается, что такая практика может использоваться для производства как обычных, так и редких сплавов.

В ортопедических имплантатах, где титану пока принадлежит малая, но растущая доля рынка, высока потребность в пористых материалах, позволяющих костным тканям естественным образом вращать в поры. Технология FFC может быть специально приспособлена для создания изделий заданной формы из пористого титана. Прочную губку можно получать любой формы, которую придают спеченному оксиду титана.

Технология, по мнению ее разработчиков, дает возможность снижать воздействие на окружающую среду и стоимость металлов, которые трудно и/или дорого экстрагировать другими методами: хром, вольфрам, кобальт или кремний. Эти элементы восстанавливаются электролитически из оксидов в расплавленных хлористых солях практически за одну стадию, если не считать стадии приготовления катода. В частности, по мнению авторов FFC-метода,

кремний для производства солнечных батарей можно получать электролизом непосредственно из диоксида кремния, при этом снижение нагрузки на окружающую среду обеспечивается высокой энергетической эффективностью процесса.

Попытки других исследователей повторить этот способ показали, что, помимо отмеченных выше, есть недостатки, которые нивелируют преимущества FFC-технологии по сравнению с технологией Кролла. Как и любой другой электролизный процесс, FFC-процесс характеризуется низкой удельной производительностью (60–70 кг Ti с 1 м² рабочей площади электролизера в сутки).

Совместимость TiO₂ с расплавами CaCl₂, CaCl₂-CaO

В ранее опубликованных работах практически не рассмотрен механизм и не приведены результаты исследований взаимодействия TiO₂ различного приготовления с расплавами CaCl₂-CaO разного состава. Между тем возможное образование соединений TiOCl₂, CaO·TiO₂, 2CaO·TiO₂ и т. д. может оказать существенное влияние на показатели и результаты электролиза.

В частности в одной из работ утверждается что растворимость TiO₂ в расплавленном CaCl₂ незначительна, а растворимость металлического титана достигает 0,5 масс. % при 850°C.

Авторы FFC-Cambridge процесса связывают высокие значения остаточных токов при катодном раскислении титана в расплавленном хлориде кальция с заметной растворимостью в CaCl₂ низковалентных оксидов титана. При анализе результатов вольтамперометрических измерений на окисленном титане в расплавленном хлориде кальция они высказали предположение о том, что быстрый разряд ионов кислорода из оксидной фазы вызывает пересыщение расплава CaCl₂ по CaO, который может реагировать с частично восстановленным оксидом титана, образуя титанаты переменного состава.

Прямые подтверждения высказанных предположений отсутствуют.

Ответом на эти вопросы стала одна из наших работ. В ней выполнена термодинамическая оценка возможности протекания различных реакций в системе TiO₂-CaO-CaCl₂, проведены химические и рентгенофазовый анализы продуктов взаимодействия.

В табл. 3.2 приведены значения изменения стандартной энергии Гиббса при образовании оксидов и хлоридов кальция и титана при 1100, 1200, 1300 К по данным двух справочников. Наблюдается удовлетворительное согласование рекомендуемых авторами величин.

Для суждения о возможности протекания различных реакций между разными оксидами титана и расплавленным CaCl₂ по приведенным в табл. 3.2 данным рассчитывали изменение энергии Гиббса в соответствующих реакциях (ΔG_p^0). ΔG_p^0 находили как разность суммы ΔG^0 конечных веществ и суммы ΔG^0 исходных реагентов со своими стехиометрическими коэффициентами.

Результаты расчетов приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.2

Изменение энергии Гиббса при образовании индивидуальных веществ

Вещество	$-\Delta G^0$, кал/моль при T, K по данным					
	[17]			[18]		
	1100	1200	1300	1100	1200	1300
CaO	124700	122400	119900	125348	122782	120218
CaCl ₂	152800	150308	147700	153134	150416	147788
TiO	98900	96700	94500	109990	107824	105611
Ti ₂ O ₃	290600	284350	278550	295847	289112	282433
Ti ₃ O ₅	471050	460850	450500	—	—	—
TiO ₂	178000	173890	169550	171410	167205	163011
TiCl ₂	85100	81850	78650	—	—	—
TiCl ₃	115600	110750	105900	—	—	—
TiCl ₄	150050	147100	144150	141529	138763	136013

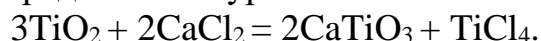
Таблица 3.3

Изменение энергии Гиббса в реакциях

Реакции	ΔG_p^0 , кал/моль (кал/г-ат. Ti) при T, K по данным					
	[17]			[18]		
	1100	1200	1300	1100	1200	1300
TiO ₂ + 2CaCl ₂ = 2CaO + + TiCl ₄	84150 (84150)	82606 (82606)	81000 (81000)	85453 (85453)	83710 (83710)	82138 (82138)
Ti ₃ O ₅ + 5CaCl ₂ = 5CaO + + 2TiCl ₄ + TiCl ₂	226350 (73450)	224340 (74780)	222550 (74183)	—	—	—
Ti ₂ O ₃ + 3CaCl ₂ = 3CaO + + TiCl ₄ + TiCl ₂	139750 (69879)	139124 (69562)	139150 (69575)	—	—	—
Ti ₂ O ₃ + 3CaCl ₂ = 3CaO + + 2TiCl ₃	143700 (71850)	146574 (73287)	150150 (75075)	—	—	—
TiO + CaCl ₂ = CaO + + TiCl ₂	41900 (41900)	42758 (42758)	43650 (43650)	—	—	—

По данным двух источников результаты расчетов практически совпадают. Большие положительные значения ΔG_p^0 свидетельствуют об отсутствии взаимодействия в рассмотренных системах в стандартных условиях. Судя по уменьшающейся величине ΔG_p^0 , рассчитанной на г-атом титана, вероятность взаимодействия с расплавом CaCl₂ возрастает в ряду TiO₂, Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO, что качественно согласуется с предположениями авторов способа.

Образование перовскита (CaTiO₃) в рассматриваемой нами системе может быть представлено уравнением:



В табл. 3.4 приведены термодинамические характеристики веществ, участвующих в реакции по данным справочника А. П. Зефирова.

Таблица 3.4

Термодинамические характеристики веществ, участвующих в реакции
 $3\text{TiO}_2 + 2\text{CaCl}_2 = 2\text{CaTiO}_3 + \text{TiCl}_4$.

Вещество	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, Дж/моль		
			a	b	c
TiO ₂	944,00	50,28	75,24	1,17	-18,21
CaCl ₂	799,17	113,9	71,93	12,73	-2,51
CaTiO ₃	1661,70	93,8	127,57	5,68	-28,01
TiCl ₄	805,96	252,9	106,55	1,00	-9,88

Изменение энтальпии в реакции находим по уравнению:

$$\Delta H_{p,298}^0 = 2\Delta H_{\text{CaTiO}_3,298}^0 + \Delta H_{\text{TiCl}_4,298}^0 - 3\Delta H_{\text{TiO}_2,298}^0 - 2\Delta H_{\text{CaCl}_2,298}^0 =$$

$$= -2 \cdot 1661,7 - 805,96 + 3 \cdot 944 + 2 \cdot 797,17 = 297 \text{ кДж/моль.}$$

Расчет величин ΔH_p^0 при определенной температуре Т производим по уравнению

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

где ΔC_p – разность сумм теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, взятых со своими стехиометрическими коэффициентами:

$$\Delta C_p = -7,89 - 16,61 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$\int_0^T \Delta C_p dT = -7,89 \cdot T - 8,305 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$$

Для 298, 1000, 1100, 1200 К значения интеграла равны: -991, -15570, -18160, -20906, а разности при 1000, 1100, 1200 и 298 К составляет -14580, -17169, -19915 Дж/моль соответственно.

Подставив эти значения в уравнение получаем:

$$\Delta H_{1000\text{K}}^0 = -282,42 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{1100\text{K}}^0 = -279,83 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{1200\text{K}}^0 = -277,09 \text{ кДж/моль.}$$

Расчет изменения энтропии в реакции при 298 К производим по уравнению:

$$\Delta S_{298}^0 = 2S_{\text{CaTiO}_3,298}^0 + S_{\text{TiCl}_4,298}^0 - 3S_{\text{TiO}_2,298}^0 - 2S_{\text{CaCl}_2,298}^0 = 2 \cdot 93,8 + 252,9 - 3 \cdot 50,28 -$$

$$- 2 \cdot 113,9 = 61,86 \text{ Дж/моль·К.}$$

Величину ΔS_T^0 , рассчитываем по соотношению

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT.$$

Принимая во внимание уравнение выше можно записать:

$$\int_0^T \frac{\Delta C_P}{T} dT = -7,89 \ln T - 16,61 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,125 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Для 298, 1000, 1200, 1300 К он равен: -46,38; -70,80; -73,26; -75,63 Дж/моль·К.

Разница интегралов при температуре Т и 298 К дает значение интеграла $\int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$ при Т, К, которое для 1000, 1100, 1200 К оказалось равным -24,42; -26,88; -29,25 Дж/моль·К.

Подставив эти значения, получаем значения ΔS_T^0 , которые при 1000, 1100, 1200 К равны 37,44, 34,98, 32,61 Дж/моль·К.

Изменение энергии Гиббса в исходной реакции находим по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

При 1000, 1100, 1200 К значения ΔG_T^0 равны 244980, 241352, 237958 Дж/моль либо 58552, 57689, 56873 кал/моль.

Видно, что эти величины существенно (почти в 2 раза) меньше соответствующих величин для первой реакции табл. 3.2.

Все приведенные выше расчеты выполнены для стандартных условий (активности компонентов равны единице, давление паров равно 1 атм.). Реальные активности и концентрации компонентов, особенно продуктов реакции, заметно отличаются от единицы. По нашим экспериментальным оценкам концентрации CaO и TiCl₄ в конечном расплаве ниже 0,01 мол. %. Принимая во внимание, что предел растворимости CaO в CaCl₂ при рассмотренных температурах близок к 20 мол. %, можно оценить смещение ΔG_{CaO} в сторону отрицательных значений при концентрации CaO = 0,01 мол. % по уравнению:

$$\Delta G_{CaO} = RT \ln \frac{0,01}{20} = 8,314 \cdot T (-7,60) = -63,187 \cdot T.$$

Для 1000, 1100 и 1200 К величины ΔG_T равны -63187, -69513 и -75833 Дж/моль соответственно.

Оценка смещения ΔG_{TiCl_4} в сторону отрицательных значений выполнена по уравнению:

$$\Delta G_{TiCl_4} = RT \ln \frac{0,01}{100} = 8,314 \cdot T = -115,13 \cdot T.$$

Для 1000, 1100, 1200 К величины ΔG_{TiCl_4} равны -75657, -126642 и -138156 Дж/моль.

Смещение же изменения энергии Гиббса реакции равно:

$$\Delta G_p = 2\Delta G_{\text{CaO}} + \Delta G_{\text{TiCl}_4}.$$

Для 1000, 1100, 1200 К величины ΔG_p составляют –6667, –4520, –2400 Дж/моль, свидетельствуя о принципиальной возможности протекания реакции при концентрациях CaO и TiCl₄ меньше 0,01 %.

Для первой реакции табл. 3.2 величины ΔG_p^0 составляют 352084, 345624, 338904 Дж/моль при 1100, 1200, 1300 К и отрицательного смещения энергии Гиббса, явно недостаточно, чтобы компенсировать положительные величины ΔG_p^0 . Это говорит о термодинамическом запрете протекания этой реакции.

К сожалению, нам не удалось найти в справочной литературе сведений о термодинамических свойствах соединения TiOCl₂. Однако принимая во внимание, что при температурах выше 300°C оно диспропорционирует с образованием TiO₂ и TiCl₄, термодинамический анализ реакций с его участием, очевидно, близок к анализу реакций с участием TiCl₄.

Экспериментальная часть

Целью экспериментальных исследований являлось определение растворимости двуокиси титана (TiO₂) в хлориде кальция с определением механизма растворения и образующихся продуктов.

В качестве исходных веществ использовали диоксид титана и хлорид кальция квалификации х. ч., которые подвергали предварительному обезвоживанию; CaCl₂·6H₂O обезвоживали.

По известной технологии CaCl₂·6H₂O квалификации х. ч. нагревали в атмосфере аргона в алундовом (Al₂O₃) стакане до 90°C со скоростью подъема температуры 60 °/ч с последующей выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. При этом шестиводный кристаллогидрат переходит в двухводный с потерей четырех молекул воды. Дальнейшим нагревом со скоростью 7,2 град/ч до 300°C и выдержкой в течение 2 ч получали безводный хлорид. Химический анализ полученного порошка хлорида кальция установил наличие в нем остаточной влаги в пересчете на оксид кальция на уровне 0,4–0,6 масс. %. Таким образом, данная методика имеет два недостатка:

- процесс обезвоживания весьма длителен (более 30 ч);
- не достигается полное обезвоживание.

Вторая методика, предложенная нами, предусматривает обезвоживание шестиводного кристаллогидрата хлорида кальция под вакуум 10^{–3} мм Hg со значительным сокращением времени нагрева. Нагрев до 90–100°C проводили в течение 30 мин с выдержкой 2 ч. Дальнейший нагрев проводили в течение часа с выдержкой при 300°C в течение 2 ч. Затем температуру поднимали до 820°C (выше температуры плавления безводного CaCl₂). Химический анализ полученного плавленого безводного CaCl₂ показал остаточное содержание влаги в пересчете на оксид кальция на уровне следов (менее 0,05 %).

Таким образом, обезвоживание $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ под вакуумом позволяет значительно сократить продолжительность обезвоживания и повысить качество получаемого продукта.

Обезвоженный CaCl_2 хранили в герметично закрытом стеклянном сосуде.

Безводный оксид кальция получали прокалкой карбоната кальция квалификации х.ч. в алундовом стакане под вакуумом 10^{-3} мм Hg. Нагрев до температуры начала разложения (420°C при атмосферном давлении) проводили в течение часа. Затем поднимали температуру со скоростью 100°C в час до 900°C с выдержкой в течение 2 ч. Химический анализ не обнаружил остаточного карбоната кальция в полученном оксиде. Оксид хранили в герметичной стеклянной банке.

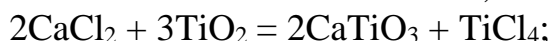
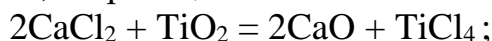
Необходимый состав электролита готовили непосредственно перед опытами, смешивая взвешенные количества хлорида и оксида кальция. Для того чтобы удалить следы влаги, поглощенной компонентами расплава во время загрузки, шихту нагревали под вакуумом до 500°C . После опыта охлажденный расплав анализировали на содержание оксида кальция.

TiO_2 прокаливали при 700°C в течение часа. Убыль массы TiO_2 при этом составляла $\sim 1\%$. Обезвоженные вещества хранили в герметичной таре в эксикаторе.

Титан, как элемент побочной подгруппы 4 группы, наиболее устойчив в четырехвалентном состоянии. Все растворимые соединения Ti^{4+} легко гидролизуются. При неполном гидролизе образуются оксисоли типа TiOX_2 . Титан образует три хлорида [10]: TiCl_4 (бесцветная жидкость), TiCl_3 (порошок фиолетового цвета), который при температуре выше 700°C разлагается на TiCl_4 и TiCl_2 черного цвета, в свою очередь, разлагающийся водой с выделением водорода. Тетрахлорид титана сильно дымит на воздухе и гидролизуеться при полном гидролизе до TiO_2 , а при неполном – до TiOCl_2 . По данным К. А. Большакова, TiOCl_2 распадается при 300°C , а в окислительной атмосфере (O_2 , H_2O) возможно его образование при более высоких температурах. А. Н. Зеликман допускает возможность образования растворимого в расплаве хлоратора TiOCl_2 как промежуточного продукта хлорирования TiO_2

Титан склонен образовывать комплексные соединения со щелочными (М) и щелочно-земельными металлами (Ме) типа M_2TiO_3 , $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, MeTiO_3 , Me_2TiO_4 , Me_3TiO_5 , которые легко получить сплавлением TiO_2 с карбонатами соответствующих металлов.

Вышеуказанные свойства титана позволяют предполагать, что при взаимодействии TiO_2 с CaCl_2 при температурах выше 800°C могут образовываться следующие продукты: CaO , TiCl_4 , TiOCl_2 , CaTiO_3 , Ca_2TiO_4 , Ca_3TiO_5 , по реакциям:





Для образования TiCl_2 необходим восстановитель, который в системе $\text{CaCl}_2\text{--TiO}_2$ отсутствует.

Эксперименты проводили в электронагревательной печи с точностью регулирования температуры $\pm 5^\circ$. Взвешенные с точностью до 1 мг навески CaCl_2 и TiO_2 помещали в тигель из окиси бериллия и нагревали до температуры 820°C , при которой расплав находился в жидком состоянии. Перегрев расплава над температурой плавления CaCl_2 составил 50° . Предварительные опыты при содержании в шихте 25–30 % TiO_2 показали, что расплавление компонентов сопровождается значительным увеличением вязкости расплава (сметанообразное состояние). Это свидетельствует о химическом взаимодействии компонентов с образованием малоподвижных комплексных группировок. В дальнейшем содержание TiO_2 в шихте снизили до 12–15 %. Такой расплав при 820°C достаточно жидкотекуч.

Время контакта CaCl_2 и TiO_2 после расплавления составляло в первом опыте 1,5 ч, после чего тигель вместе с расплавом охлаждали до комнатной температуры и взвешивали. Образовавшийся плав растворяли в воде. Осадок отфильтровывали на бумажном беззольном фильтре. После промывки осадка его сушили при $100\text{--}120^\circ\text{C}$, прокаливали до полного сгорания фильтра при 700°C и взвешивали. Раствор хлорида кальция анализировали на присутствие в нем CaO по описанной выше методике.

Определение титана в фильтрате проводили фотометрическим методом с помощью диантипирилметана, который образует с ионами титана в кислой среде растворимое соединение желтого цвета с максимумом светопоглощения при 380 нм. Изменение кислотности в пределах 0,5–4 н. HCl не влияет на оптическую плотность растворов. Предел определения титана 0,01 мкг/мл, молярный коэффициент поглощения $1,80 \cdot 10^4$. Окраска развивается в течение 45 мин и устойчива несколько месяцев. Оптическая плотность растворов пропорциональна концентрации титана в широком интервале концентраций.

Определению титана не мешают Ca , Mg , Al , Zn , Cd , Mn , Cu , Zr , лантаноиды, Mo , Nb , Ta , V^{IV} . Ионы Fe^{3+} и V^{5+} восстанавливаются гидроксиламином. Метод применим для определения титана в легких, черных и цветных сплавах.

Во всех анализируемых пробах ионы титанила не обнаружены. Растворы имели слабокислую реакцию, что подтверждает протекание реакций гидролиза.

Условия и результаты взаимодействия приведены в табл. 3.4.

Масса осадка превышала исходную навеску TiO_2 , что свидетельствует о взаимодействии его с CaCl_2 с образованием нерастворимых в воде химических соединений. Привес массы осадка в опыте 1 составил 156 мг (4,8 %). Исходя из соотношения молекулярных масс привес массы осадка возможен по реакции ($2\text{CaCl}_2 + 3\text{TiO}_2 = 2\text{CaTiO}_3 + \text{TiCl}_4$) с образованием в качестве продукта TiCl_4

и по реакции ($\text{CaCl}_2 + 2\text{TiO}_2 = 2\text{CaTiO}_3 + \text{TiOCl}_2$) с образованием TiOCl_2 . Первая реакция ведет к уменьшению массы осадка, поскольку CaO растворяется в воде, а TiCl_4 улетучивается.

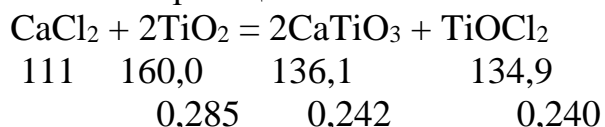
Таблица 3.4

Условия и результаты взаимодействия в системе $\text{CaCl}_2\text{--TiO}_2$

Исходная масса, г			Привес TiO_2 , г	Масса и содержание TiOCl_2 в пересчете на TiO_2 в электролите		Полнота протекания реакции (14) по TiO_2 , %
CaCl_2	TiO_2	CaO		г	%	
18,731	3,268 (14,9 %)	–	0,156	0,112	0,6	40,4
14,582	2,610 (15,2 %)	–	0,198	0,142	1,0	64,1
14,008	1,920 (11,8 %)	0,283	0,147	0,105	0,8	64,7

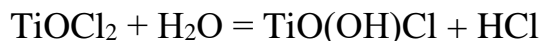
TiCl_4 не обнаружен ни в системе конденсации, ни в барботере отходящих газов. Это свидетельствует о том, что реакции не протекают. В то же время в опыте 2 масса осадка после его отмывки, фильтрации и прокалки при 700°C увеличилась на 0,198 г (7,6 %). Расчет привеса массы осадка по реакции (3.14) показывает, что для получения прибыли массы в 0,198 г требуется расход TiO_2 в количестве 0,285 г. Степень взаимодействия по TiO_2 составила 40,4 %. Таким образом, привес массы осадка обусловлен образованием титаната кальция (CaTiO_3).

Расчет по реакции

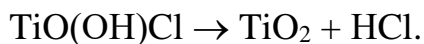


показывает, что в осадке должно остаться 2,325 г TiO_2 и образоваться 0,242 г CaTiO_3 . Содержание TiO_2 составит 90,5 % и CaTiO_3 – 9,5 %. Проведенный количественный рентгенофазовый анализ осадка показал содержание рутила (TiO_2) – 88,3 % и титаната кальция (CaTiO_3) – 11,7 %. Расчет по привесу массы осадка очень близок к результату рентгенофазового анализа. Это позволяет утверждать, что взаимодействие CaCl_2 с TiO_2 протекает с образованием титаната кальция и оксихлорида титана, который растворяется в электролите.

При растворении застывшего плава в воде TiOCl_2 гидролизует по реакции



и выпадает в осадок. При прокалке осадка при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ гидрат оксихлорида титана разлагается до TiO_2 :



По результатам второго опыта, выполненного при 860°C в течение 3 ч, видно, что повышение температуры и увеличение времени выдержки способствуют более полному протеканию реакции взаимодействия CaCl_2 и TiO_2 . Фильтрат после промывки осадка так же, как и в первом случае, анализировали на содержание свободной окиси кальция и ионов титана, а прокаленный осадок взвешивали.

В опыте 3 (табл. 3.4) проверено влияние добавки оксида кальция в расплав CaCl_2 на растворимость TiO_2 в хлориде кальция. Концентрация CaO в электролите составила 2 масс. % (около 4 мол. %). Эксперимент проводили при более высокой температуре 870°C с выдержкой шихты в течение часа. Прибыль массы осадка после его отмывки от CaCl_2 , фильтрации и прокалики составила 0,147 г (7,7 %), что в процентном отношении практически совпадает с привесом в опыте 2 (7,6 %). Это может свидетельствовать о достижении равновесного состояния системы $\text{CaCl}_2\text{--TiO}_2\text{--CaTiO}_3\text{--TiOCl}_2$. Масса TiOCl_2 в электролите

в расчете на TiO_2 в опытах 2 и 3 составила 142 и 105 мг, а концентрация – 1 и 0,8 масс. %. Рассчитанная степень взаимодействия TiO_2 с CaCl_2 в опытах 2 и 3 практически одинакова и составляет 64,1–64,7 %.

Для определения содержания CaO , имеющего щелочную реакцию, раствор титровали растворами соляной и азотной кислоты в присутствии индикатора. Результат анализа опытов 1 и 2 свидетельствует о полном отсутствии в фильтрате свободного CaO . Следовательно, образующийся в результате взаимодействия CaCl_2 и TiO_2 оксид кальция весь переходит в осадок в виде титанатов кальция, образующихся за счет его взаимодействия с избытком диоксида титана. В третьем эксперименте в растворе обнаружено 15 мг CaO , что составляет 5,3 % от загруженного количества. Неполное превращение оксида кальция в перовскит связано, по-видимому, с кинетическими ограничениями.

Связывание TiO_2 в прочные, тугоплавкие титанаты кальция существенно осложняет процесс электролитического получения титана из оксидного сырья, поскольку активность TiO_2 в титанатах существенно понижена, вывод TiOCl_2 из TiO_2 в расплав CaCl_2 и его доставка к реакции затруднены, а время реакции удаления кислорода до содержания 0,2 вес. % даже для микронных частиц TiO_2 составляет 6 ч (рис. 3.4)

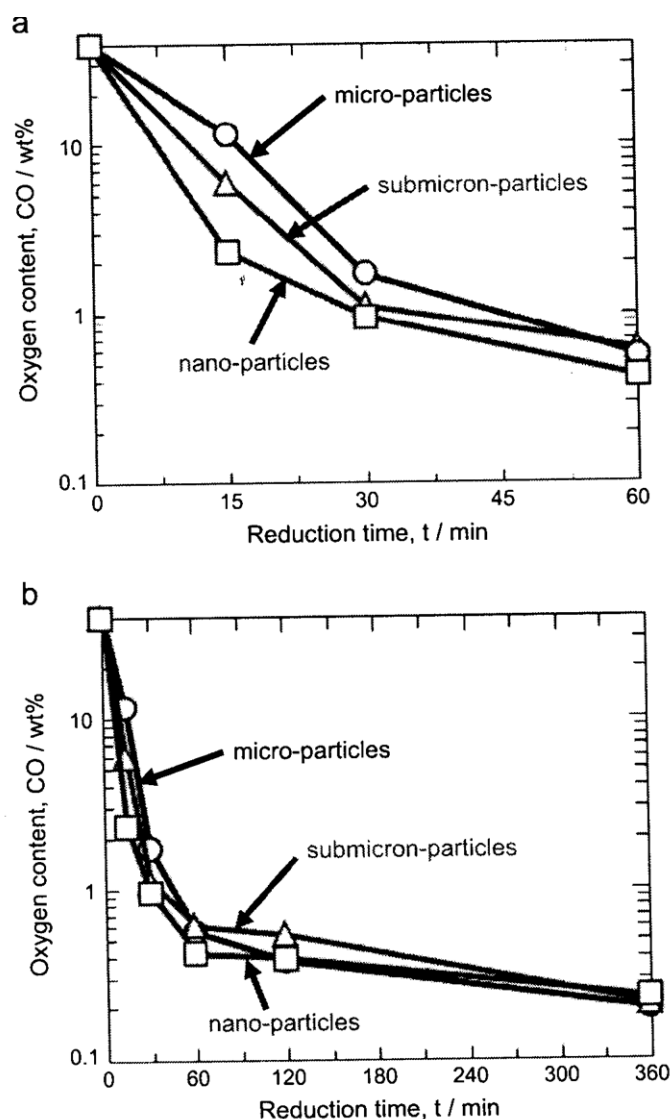


Рис. 3.4. Зависимость содержания кислорода в образцах от времени восстановления для микро-, субмикро- и наночастиц

Выводы

1. Термодинамическими расчетами показана принципиальная возможность взаимодействия двуокиси титана с расплавом CaCl_2 с образованием перовскита CaTiO_3 и TiOCl_2 .

2. Проведены опыты по изучению взаимодействия TiO_2 с расплавленными CaCl_2 , $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ при 820–870°C. Химический анализ отфильтрованных от осадка растворов, полученных при растворении застывшего плава, показал практическое отсутствие в них CaO и ионов титана.

Привес отфильтрованного и прокаленного осадка, а также его рентгенофазовый анализ убедительно подтверждают протекание реакций взаимодействия TiO_2 с расплавленным CaCl_2 с образованием перовскита. Степень взаимодействия растет с повышением температуры, времени

выдержки, с ростом содержания CaO в исходном расплаве. Наиболее вероятной реакцией при взаимодействии TiO_2 с расплавом CaCl_2 является:



Основная часть TiOCl_2 остается в расплаве, при растворении застывшего плава в воде гидролизует, при фильтрации раствора продукты гидролиза остаются с твердой фазой и при прокаливании превращаются в TiO_2 . Такой механизм взаимодействия подтверждает хорошее совпадение результатов количественного рентгенофазового анализа с расчетами материального баланса по привесу прокаленного продукта.

3.Связывание TiO_2 в титанаты кальция существенно осложняет электролитическое получение титана из оксидного сырья в среде расплавленного CaCl_2 .

Механизм и кинетика процессов на графитовом аноде в расплаве CaO–CaCl₂ различного состава

В связи с предполагаемым участием CaO в качестве основного компонента при электролитическом восстановлении TiO_2 , необходимы исследования по обоснованию оптимального содержания CaO в CaCl_2 , установлению механизма и кинетики разряда ионов O^{2-} в зависимости от температуры, концентрации CaO.

Ранее выполнены вольтамперометрические исследования графитовых электродов в расплаве термически осушенного CaCl_2 до и после предварительного электролиза. Анод и катод графитовые ($d = 10$ мм, погружены в расплав на 35 мм), тигель титановый. Ток записывали через 15 с после приложения соответствующего напряжения. Результаты представлены на рис. 3.5.

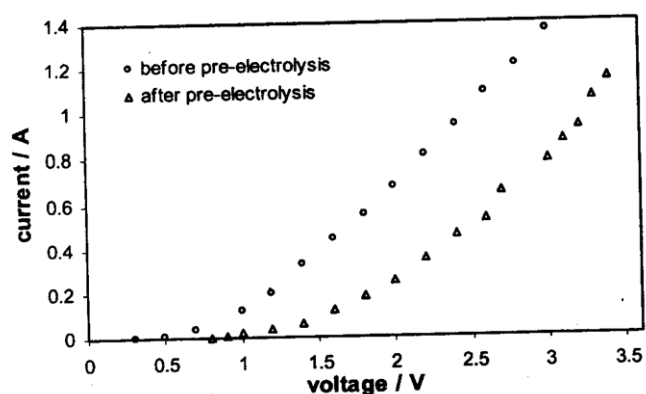


Рис. 3.5. I–V кривые, записанные в термически осушенном расплаве CaCl_2 при 950°C перед (0) и после предварительного электролиза при 2,8 В в течение 80 мин.

Наблюдаемое заметное смещение I–V кривой в сторону больших значений напряжения может быть связано как с анодным, так и с катодным процессом. Отсутствуют площадки предельных токов. Все это говорит о малой

информативности метода снятия I–V кривых. Поэтому в наших исследованиях измеряли потенциал анода относительно электрода сравнения в момент отключения тока электролиза. Это позволило устранить влияние на результаты измерений омической составляющей и выявить процессы, происходящие только на графитовом аноде при различных плотностях тока.

Во всех рассмотренных нами работах авторы используют упрощенный подход к интерпретации своих результатов. В частности при теоретическом описании электродных процессов они опираются лишь на величины напряжений разложения хлорида (3,31 В) и оксида кальция (2,70 В) при 1100 К в стандартных условиях (активности хлорида и оксида равны единице, давление газообразных Cl_2 , CO_2 , CO равно одной атмосфере), не принимая во внимание реальные условия их протекания.

Интересный подход к описанию анодных процессов на графитовом аноде в оксигалогенидном расплаве был предложен Л. Н. Антипиным и А. Н. Худяковым. Авторы изучали состав анодных газов (рис. 3.6) и потенциалы графитового анода (рис. 3.7) при электролизе криолит-глиноземных расплавов с различными плотностями тока.

На рассматриваемых зависимостях наблюдаются характерные перегибы, которые авторы объясняют изменением отношения парциальных давлений CO_2 и CO в анодных газах. Это подтверждается (рис. 3.8) хорошим совпадением экспериментальной зависимости состава газа от величины анодного потенциала с построенной по предложенному авторами уравнению для потенциала газового электрода

$$E = E_0^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

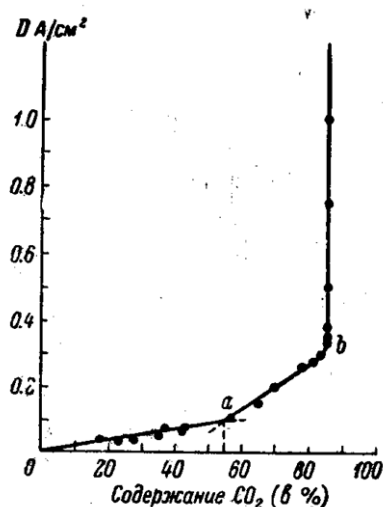


Рис. 3.6. Зависимость состава анодных газов от плотности тока

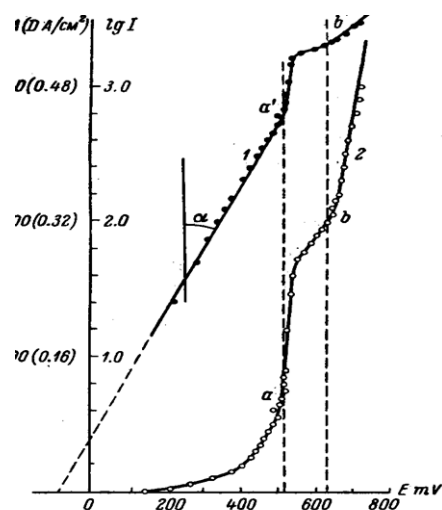


Рис. 3.7. Зависимость анодного потенциала от силы (плотности) тока:

1 — в координатах $\lg I$ –E; 2 — в координатах I–E

Эта зависимость качественно описывает весь ход поляризационной кривой. В частности, волна наблюдающаяся при потенциалах положительнее 0,600 В хорошо объясняется примерно постоянным составом анодных газов (85 % CO₂) экспериментально установленным (рис. 3.6) для плотностей тока выше 0,32А/см².

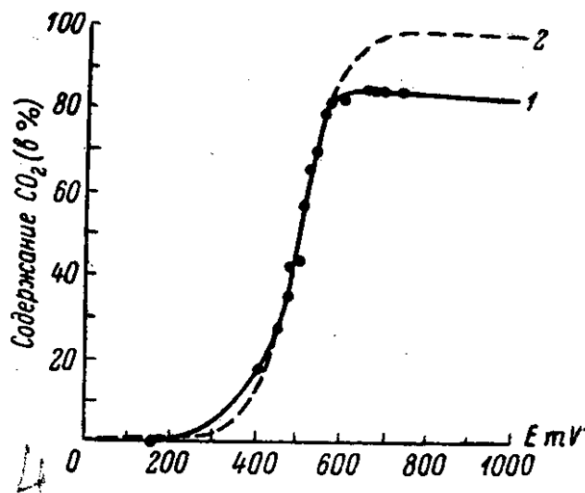


Рис. 3.8. Зависимость анодного потенциала от состава газа: 1 — экспериментальная кривая, 2 — кривая, построенная по уравнению потенциала газового электрода

Между тем, уравнение потенциала газового электрода строго говоря, является приближенным. Действительно, в соответствии с уравнением Нернста, для равновесных потенциалов систем CO₂/O²⁻, CO/O²⁻ можно записать:

$$E_{\text{CO}_2/\text{O}^{2-}} = E_{\text{CO}_2/\text{O}^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{CO}_2}}}{a_{\text{O}^{2-}}};$$

$$E_{\text{CO}/\text{O}^{2-}} = E_{\text{CO}/\text{O}^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{CO}}}{a_{\text{O}^{2-}}},$$

где $E_{\text{CO}_2/\text{O}^{2-}}^0$, $E_{\text{CO}/\text{O}^{2-}}^0$ — стандартные потенциалы соответствующих систем;

P_{CO_2} , P_{CO} — парциальные давления CO₂, CO;

$a_{\text{O}^{2-}}$ — активность ионов кислорода в солевом расплаве.

Для смещения потенциала анода в сторону положительных значений по мере увеличения парциального давления CO₂ в газовой фазе (ΔE) получаем выражение, являющееся разностью вышеприведенных уравнений.

$$\Delta E = (E_{\text{CO}_2/\text{O}^{2-}}^0 - E_{\text{CO}/\text{O}^{2-}}^0) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{CO}_2}}}{P_{\text{CO}}}.$$

В табл. 3.5 приведены результаты расчета величины $E_{\text{CO}_2/\text{O}^{2-}}^0$, $E_{\text{CO}/\text{O}^{2-}}^0$ и их разности (ΔE⁰) по величинам изменения энергии Гиббса в реакциях образования CO₂ (C + O₂ = CO₂) и CO (C + 1/2O₂ = CO).

Таблица 3.5

Результаты расчета стандартных потенциалов и их разности по величинам изменения энергии Гиббса

	Значения при Т, К		
	1000	1100	1200
$-\Delta G_{CO_2/O^{2-}}^0$, кал/моль	94600,000	94600,000	94650,000
$-\Delta G_{CO/O^{2-}}$, кал/моль	47950,000	50100,000	52150,000
$E_{CO_2/O^{2-}}^0$, В	1,026	1,026	1,026
$E_{CO/O^{2-}}^0$, В	1,040	1,086	1,131
ΔE^0 , В	-0,014	-0,060	-0,105

Для температурной зависимости ΔE^0 получено уравнение:

$$\Delta E^0, \text{ В} = 0,440 - 0,455 \cdot 10^{-3} T.$$

Получаем выражение для температурной зависимости ΔE для графитового анода, на котором выделяются совместно CO_2 и CO :

$$\Delta E = 0,440 - 0,455 \cdot 10^{-3} T + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{P_{CO_2}}}{a_{O^{2-}}}.$$

Для графитового анода, на котором выделяется смесь CO_2 и Cl_2 можно записать:

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2};$$

$$E_{CO_2/O^{2-}} = E_{CO_2/O^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{P_{CO_2}}}{a_{O^{2-}}}.$$

Учитывая, что в исследуемых расплавах активность ионов хлора близка к единице, получаем выражение:

$$\Delta E^0 = (E_{Cl_2/Cl^-}^0 - E_{CO_2/O^{2-}}^0) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Cl_2}}{\sqrt{P_{CO_2}}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{O^{2-}}.$$

На рис. 5 показаны зависимости вклада в ΔE вторых слагаемых, от соотношения CO_2 , CO и CO_2 , Cl_2 в анодных газах. На рисунке видно, что зависимости вклада в ΔE отношения парциальных давлений компонентов анодных газов заметно различаются для систем CO_2/CO и Cl_2/CO_2 . Однако характерное изменение знака второй производной имеет место при равном парциальном давлении компонентов, которому отвечает значение потенциала ΔE^* . Отклонение потенциала анода от величины ΔE^* позволяет с помощью кривых, приведенных на рис. 3.9, количественно интерпретировать электродные процессы, происходящие на графитовом аноде в оксигалогенидных расплавах.

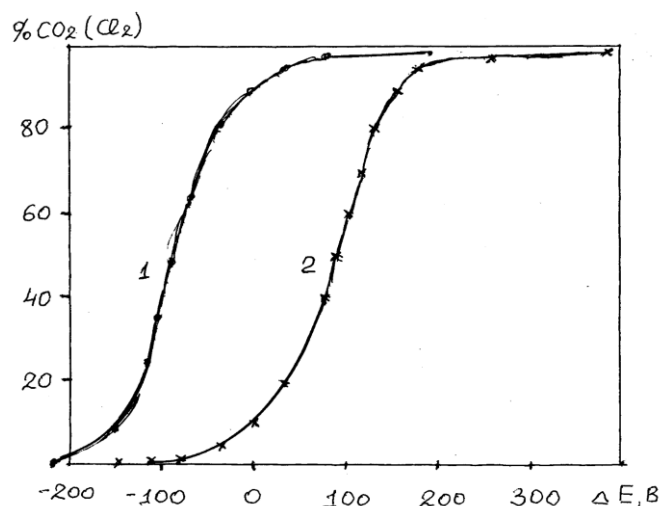


Рис. 3.9. Зависимость вклада в величину ΔE отношений парциальных давлений CO_2/CO (1) и Cl_2/CO_2 (2)

Подготовка исходных материалов.

Кальций углекислый. Белый кристаллический порошок, плотность 2,71–2,93 г/см³; $T_{\text{пл.}}$ 1339°C. Растворим в кислотах, очень мало растворим в воде (0,0014 % при 25°C, $\text{ПР} = 0,87 \cdot 10^{-8}$ при 25°C). Вода, насыщенная CO_2 , растворяет значительно лучше (0,156 % при 0°C) вследствие образования бикарбоната.

При нагревании до 420°C реактив начинает диссоциировать на CaO и CO_2 ; давление CO_2 достигает 1 бар при $894,4 \pm 0,3^\circ\text{C}$.

Кальций хлористый. Безводный реактив – белая кристаллическая гигроскопичная масса, плотность 2,512 г/см³ (при 25°C); $T_{\text{пл.}}$ 772°C. Вследствие частичного разложения плавленный CaCl_2 всегда содержит некоторое количество CaO и поэтому имеет щелочную реакцию. Очень хорошо растворяется в воде (42,7 % при 20°C) со значительным выделением тепла; хуже растворим в этиловом спирте и ацетоне.

Кальций оксид. Белый порошок или маленькие прозрачные кубические кристаллы, плотность 3,37 г/см³. $T_{\text{пл.}}$ 2600°C, $T_{\text{кип.}}$ 2850°C. На воздухе реактив притягивает влагу и CO_2 , переходя со значительным увеличением объема в Ca(OH)_2 и далее в CaCO_3 . Кристаллическая CaO меньше поддается действию воды и CO_2 .

Благодаря способности CaO жадно поглощать влагу, препарат применяется для осушения газов. Влажный воздух, выдержанный некоторое время над CaO , содержит только 0,2 мг/л H_2O . С водой реагирует с большим выделением тепла, переходя в Ca(OH)_2 .

Электролитическая ячейка (рис. 3.10) представляла собой металлический стакан, закрываемый сверху резиновой пробкой, в которой имеются отверстия

для откачки воздуха и подачи аргона, стеклянной трубки для загрузки дополнительных порций CaO . Электролит ($\text{CaCl}_2 + \text{CaO}$) загружали в алундовый тигель. В качестве анода использовали графитовый стержень, зачехленный в алундовую трубку. Выступающая из нее часть графитового стержня имела фиксированную поверхность $0,2 \text{ см}^2$. Катодом служил металлический свинец на дне тигля. В качестве электрода сравнения использовали полуэлемент, $\text{Pb}|\text{KCl-NaCl } 5 \text{ мас. \% PbCl}_2|$ который представлял собой алундовую трубку с расплавом солей и свинца. Токоподводом к катоду и электроду сравнения служила молибденовая проволока. Токоподвод к аноду выполняли из железной проволоки с резьбой на конце для надежного контакта с графитовым стержнем.

Выбор свинцового электрода сравнения обусловлен стабильностью его потенциала, который по уравнению $E, \text{ В} = 1,73 - 3,1 \cdot 10^{-4} \cdot T$ привязан к хлорному электроду сравнения при концентрации хлорида свинца в электролите $0,76 \text{ моль \%}$.

Для задания необходимой силы тока использовали стабилизированные источники питания типа Б5-49, которые поддерживают заданную величину тока вне зависимости от изменения электрохимических параметров ячейки. Контроль силы тока осуществлялся амперметром М-2015. Напряжение на электрохимической ячейке (между анодом и катодом) и потенциал анода относительно свинцового электрода сравнения измеряли цифровым вольтметром и записывали с помощью двухкоординатного самописца типа «RECORDER». Схема электроизмерительной установки позволяла фиксировать потенциал анода под током и при отключении тока. Нагревательная установка представляла собой шахтную электрическую печь с электронным регулятором температуры, которая поддерживалась с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$ и контролировалась хромель-алюмелевой термопарой.

Целью исследования является определение механизма разряда ионов кислорода и хлора на графитовом аноде из расплавов хлорида кальция с различным содержанием оксида кальция и выявление предельных токов разряда ионов кислорода в зависимости от содержания оксида кальция в электролите и температуры.

Растворимость CaO в хлориде кальция по данным составляет 20 мол. \% . В наших исследованиях интервал содержания оксида кальция находился в пределах $1-8 \text{ мол. \%}$. Температурный интервал исследований определялся температурой плавления CaCl_2 (772°C) и составлял $790-870^\circ\text{C}$. Все опыты проводили в атмосфере осушенного аргона.

Анодные процессы на графитовом электроде изучали методом снятия поляризационных кривых в координатах «потенциал анода – анодная плотность тока» ($E-i$). Плотность тока повышали ступенчато от $0,03$ до $3-6 \text{ А/см}^2$. На каждой ступени плотности тока потенциал анода относительно

свинцового электрода сравнения измеряли в момент отключения поляризующего тока.

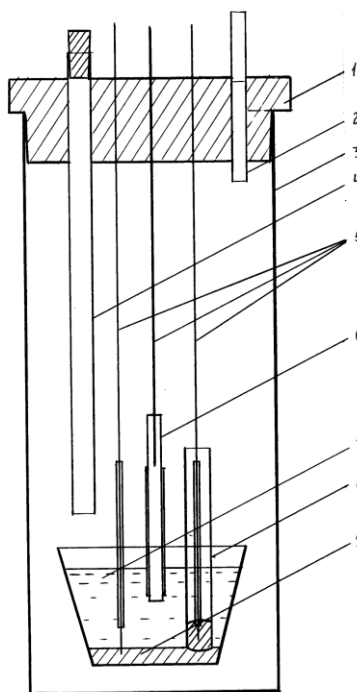


Рис. 3.10. Электрохимическая ячейка:

1 – резиновая пробка, 2 – трубка для вакуумирования и подачи аргона, 3 – металлический контейнер, 4 – трубка для загрузки CaO, 5 – токоподводы, 6 – графитовый анод, 7 – электролит, 8 – свинцовый электрод сравнения, 9 – катод (свинец)

На типичной поляризационной кривой 2 (рис. 3.11) можно выделить три характерных участка при потенциалах анода относительно свинцового полуэлемента $Pb|KCl-NaCl + 5 \text{ масс. \% } PbCl_2|$ 0,47; 0,62 и 0,95 В. Потенциал свинцового электрода сравнения относительно хлорного электрода сравнения при 820°C равен –1,4 В. В пересчете на хлорный электрод сравнения потенциалы этих участков будут иметь значения –0,93; –0,78 и –0,45 В.

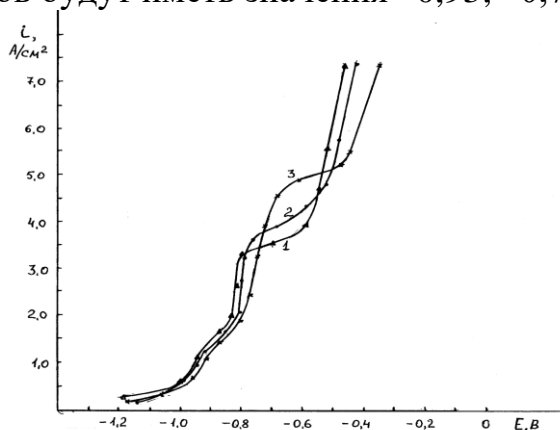


Рис. 3.11. Зависимость потенциала графитового анода от плотности тока в расплаве $CaCl_2 + 4,7 \text{ моль \% } CaO$ при температуре, °C: 1 – 790, 2 – 820, 3 – 870

Характерные волны, наблюдающиеся на поляризационных кривых, связаны с реализацией на аноде нескольких последовательно и параллельно протекающих процессов с образованием газообразных CO, CO₂, Cl₂. Потенциал анода при этом изменяется более чем на 0,8 В.

Для интерпретации поляризационных кривых использованы ранее выведенные уравнения для газового электрода.

При постоянных условиях электролиза смещение потенциала анода определяется только соотношением парциальных давлений совместно выделяющихся газов, а построенные расчетным путем зависимости ΔЕ от $\frac{\sqrt{P_{CO_2}}}{P_{CO}}$

и ΔЕ от $\frac{P_{Cl_2}}{\sqrt{P_{CO_2}}}$ (рис. 3.9) позволяют количественно интерпретировать результаты поляризационных измерений, опираясь на разницу между потенциалом анода при определенной плотности тока и величиной ΔЕ*.

При низких плотностях тока основным анодным газом является СО. Так, при плотности тока 0,1 А/см² разность ΔЕ и ΔЕ* составляет более –0,2 В, что отвечает относительному содержанию СО в анодных газах 98 %. С повышением плотности тока возрастает концентрация СО₂ в отходящих с анода газах, которая сравнивается с содержанием в них СО при $i_a = 0,9 \text{ А/см}^2$. Дальнейшее повышение плотности тока ведет к нарастающему смещению потенциала анода в сторону положительных значений, связанному со все преобладающим содержанием СО₂ в отходящих газах. Стабилизация потенциала анода при –0,75 В связана с примерно постоянной концентрацией СО₂ (95 %).

При плотности тока 4,2 А/см² выявляется предельный ток окисления ионов кислорода (i_{np}), наряду с которыми начинают окисляться ионы хлора. Дальнейший ход поляризационной кривой определяется изменением относительного содержания Cl₂ и СО₂ в анодных газах.

Атомное соотношение хлор – кислород в анодных газах можно оценить по уравнению:

$$\frac{N_{Cl}}{N_O} = 2 \frac{i - i_{np}}{i_{np}},$$

где i – плотность тока, А/см²,

i_{np} – предельный ток разряда ионов кислорода, А/см².

При токе равном $2i_{np}$ мольное отношение хлора к кислороду равно двум и соответствует составу фосгена СОСl₂.

Расчет ΔЕ_{1000К} по изменению энергии Гиббса при образовании СОСl₂ (–43500 кал) дает значение –0,472 В, что хорошо согласуется с потенциалом последнего участка поляризационной кривой.

Понижение температуры с 820 до 790°С смещает потенциал анода в отрицательную сторону примерно на 10–15 мВ, а повышение до 870°С – в положительную сторону на 15–30 мВ. Предельный ток разряда ионов

кислорода с повышением температуры закономерно возрастает и при температурах 790, 820 и 870°C составляет соответственно, А/см²: 3,5; 4,2; 5,2 (рис. 3.11). Температурная зависимость i_{np} подчиняется уравнению:

$$\lg i_{np} = 3,22 - \frac{2860}{T}.$$

Если экстраполировать величину i_{np} на температуру 960°C (температура электролиза криолит-глиноземного расплава), то получим величину равную примерно 8 А/см² при 4,7 мол. % СаО в электролите. При таком же содержании Al₂O₃ в криолит-глиноземном расплаве предельный диффузионный ток разряда ионов кислорода на угольном аноде, по данным М. М. Ветюкова, составит 4,5 А/см². Такое соотношение предельных токов подтверждает предположение о меньшей степени комплексобразования в расплаве СаСl₂–СаО по сравнению с криолит-глиноземным расплавом.

Изучение поляризации анода при других концентрациях СаО в электролите проводили только при температуре 820°C (рис. 3.12). Интересно отметить, что переход от преимущественного выделения СО к преимущественному выделению СО₂ практически не зависит от температуры, в основном определяется плотностью поляризующего тока.

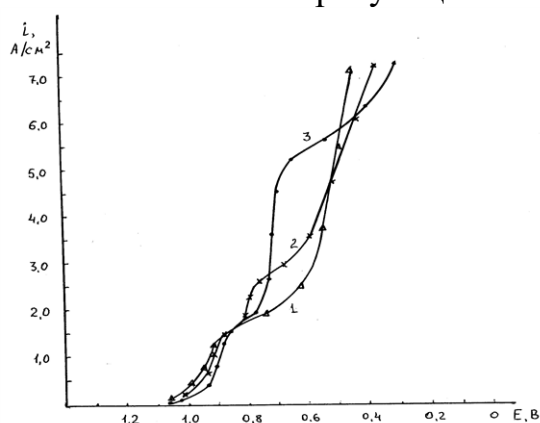


Рис. 3.12. Зависимость потенциала графитового анода при 820°C от содержания СаО, моль %:
1 – 1,2; 2 – 2,4; 3 – 8,4

При небольшом содержании СаО в электролите (кривая 1) волна, отвечающая постоянному соотношению Cl₂/СО, не проявляется.

Повышение концентрации СаО в расплаве хлорида кальция сопровождается увеличением предельных токов разряда ионов кислорода. Концентрационная зависимость i_{np} представлена на рис. 10.

Концентрационная зависимость i_{np} от содержания СаО является прямолинейной лишь до содержания СаО меньше 3 мол. %:

$$i_{np} = 1,43C_{CaO}.$$

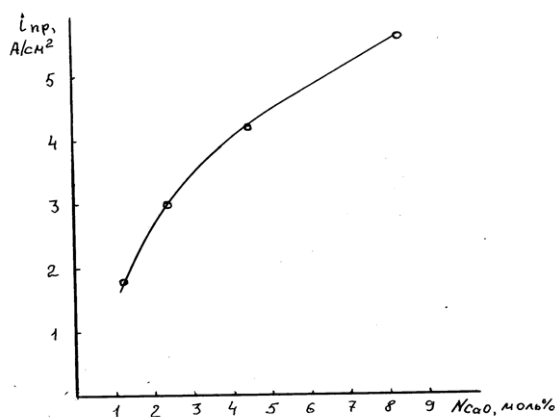


Рис. 3.13. Зависимость предельного тока разряда кислорода на графитовом аноде от содержания СаО в электролите

Отклонение от этой зависимости при больших содержаниях СаО связано, скорее всего, с увеличением вязкости солевого расплава.

Закключение

Изучена поляризация графитового анода в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ в интервале температур $790\text{--}870^\circ\text{C}$, содержаний СаО 1–8 мол. %, плотностей тока $10^{-2}\text{--}10\text{ А/см}^2$.

Характерные волны, наблюдающиеся на поляризационных кривых, связаны с реализацией на аноде нескольких последовательно и параллельно протекающих процессов с образованием газообразных CO , CO_2 , Cl_2 . Потенциал анода при этом изменяется более чем на 0,8 В.

Для интерпретации поляризационных кривых использовано уравнение для газового электрода, которые в случае совместного выделения CO_2 и CO имеет вид:

$$E = (E_{\text{CO}_2/\text{O}^{2-}}^0 - E_{\text{CO}/\text{O}^{2-}}^0) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{CO}_2}}}{P_{\text{CO}}},$$

в случае совместного выделения Cl_2 и CO_2 :

$$E^x = (E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{CO}_2/\text{O}^{2-}}^0) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{P_{\text{CO}_2}}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{O}^{2-}}.$$

Построенные расчетным путем зависимости E от $\frac{\sqrt{P_{\text{CO}_2}}}{P_{\text{CO}}}$ и E от $\frac{P_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{P_{\text{CO}_2}}}$

позволяют количественно интерпретировать результаты поляризационных измерений.

При низких плотностях тока основным анодным газом является CO . С повышением плотности тока возрастает концентрация CO_2 в отходящих с анода газах, которая сравнивается с содержанием в них CO при $i_a = 0,9\text{ А/см}^2$. Дальнейшее повышение плотности тока ведет к нарастающему смещению потенциала анода в сторону положительных значений, связанному со все

преобладающим содержанием CO_2 в отходящих газах. Стабилизация потенциала анода при $-0,75$ В связана с примерно постоянной концентрацией CO_2 (95 %) в анодных газах.

По достижении предельного тока окисления ионов кислорода, наряду с ними начинают окисляться ионы хлора. Дальнейший ход поляризационной кривой определяется изменением относительного содержания Cl_2 и CO_2 в анодных газах.

Судя по потенциалам анода при высоких плотностях тока газообразным продуктом может быть и COCl_2 , атомное содержание хлора в котором такое же как в Cl_2 .

Для температурной зависимости i_{np} при содержании CaO 4,7 мол. % получено уравнение

$$\lg i_{np} = 3,22 - \frac{2860}{T}.$$

Концентрационная зависимость i_{np} от содержания CaO является прямолинейной лишь до содержания CaO меньше 3 мол. %:

$$i_{np} = 1,43 C_{\text{CaO}}.$$

Отклонение от этой зависимости при больших содержаниях CaO связано, скорее всего, с увеличением вязкости солевого расплава.

Выполненные исследования позволяют обоснованно подойти к выбору оптимальных содержания CaO в расплаве и анодных плотностей тока.

Механизм и кинетика процессов на катоде из TiO_2 в расплаве $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$.

Сведения о кинетике и механизме процессов, протекающих при электрохимическом получении титана из оксидного сырья ограничены.

В работе авторов FFC-процесса таблетки спеченной при $850\text{--}900^\circ\text{C}$ TiO_2 , приготовленные из порошков рутила, анатаза или ильменита размером 10^{-7}м , помещали на дно титанового тигля, служившего катодом. Электролиз проводили при $900, 950^\circ\text{C}$ в расплавленном CaCl_2 с графитовым анодом при напряжении $2,9\text{--}3,2$ В, что меньше чем напряжение разложения CaCl_2 ($3,213$ В), но больше чем напряжение разложения CaO ($2,543$ В). Электролиз проводили до остаточного тока $0,5$ А и прекращения газовыделения. Характер изменения тока во времени показан на рис. 3.14, а микрофотографии таблеток до и после электролиза – на рис. 3.15.

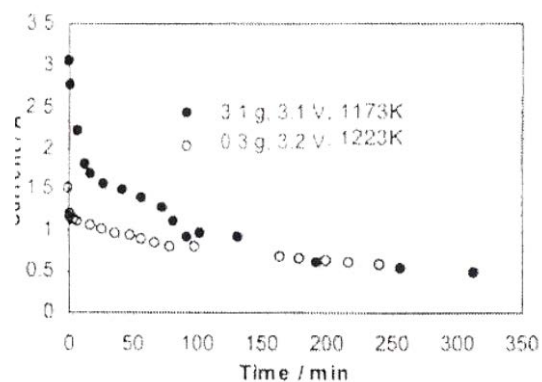


Рис. 3.14. Сравнение изменений тока со временем при электролизе различных по весу таблеток TiO_2 в расплаве CaCl_2 , находящемся в титановом тигле. Таблетки помещены на дно тигля, который функционировал как катод

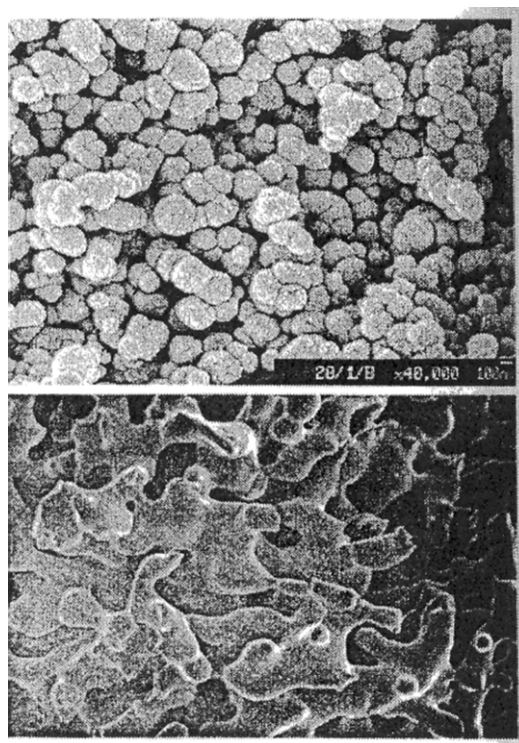


Рис. 3.15. Микрофотографии таблеток до и после электролиза

Видно, что после электролиза размер частиц увеличился приблизительно от 10^{-7} до 10^{-5} м, что авторы связывают с низким уровнем содержания кислорода в титане. Кинетика процесса связана с электропроводностью окисной фазы. Увеличение по мере восстановления TiO_2 электропроводности оксидной фазы приводит к экстремальному виду зависимости ток – время (рис. 3.16).

Механизм катодного раскисления окисленного титана в расплавленном CaCl_2 изучался методом циклической вольтамперометрии компенсацией IR обратным положительным питанием.

Справедливо отмечается, что малые количества CaO в расплаве полезны для предотвращения выделения хлора на ранней стадии электролиза.

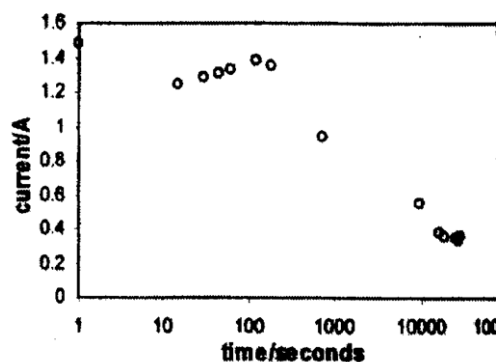


Рис. 3.16. Изменение тока во время восстановления образца TiO_2 (1,4 г), подвешенного в расплавленном CaCl_2 (90 г), находящемся в алундовом тигле. Электролиз проведен при 3 В, 950°C . Время представлено в логарифмической шкале

На рис. 3.17а показаны I-E-кривые технически чистого титана, содержащего 800–2000 ppm кислорода. К пику выделения металлического Ca (C1) и соответствующему острому пику его окисления (A1) в отрицательной области потенциала, около положительного предела потенциала, наблюдался пик окисления (A2) и его катодный двойник (C2), связанный с анодным растворением титана и катодным восстановлением его ионов. На рис. 3.17б, увеличенной части кривая I-E наложена на похожую для Mo. Можно видеть, что кривая I-E для титана имеет три малые, но различимые волны тока (C3, A3 и A4), отсутствующие на кривой I-E для Mo. Поскольку разница между электродами в том, что титан в отличие от молибдена содержит растворенный кислород, эти процессы авторы связывают с кислородом.

I-E-кривая титана сорта В, содержащего 4300 ppm кислорода представлена на рис. 3.17с. Видно, что когда содержание кислорода в титане возрастает, пики C3 и A3 становятся более выраженными. Более четкий пик A4 на кривой I-E титана сорта В может быть связан не только с более высокой концентрацией кислорода, но также и с восстановлением катиона кальция.

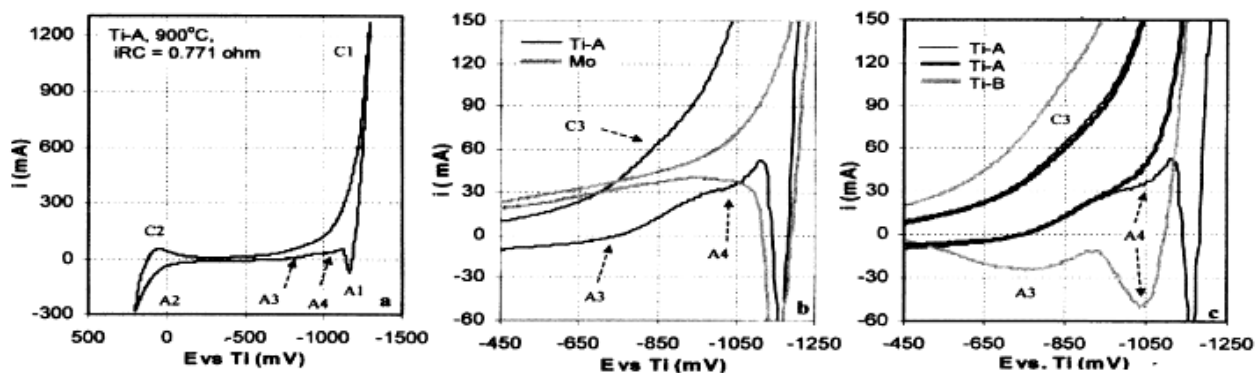


Рис. 3.17. I-E-кривые (а) титанового электрода (Ti-A) в термически осушенном расплаве CaCl_2 ; (б) увеличенная часть I-E-кривых для титанового (Ti-A) и молибденового электродов; (с) увеличенная часть I-E-кривых для титановых (Ti-A и Ti-B) электродов

На рис. 3.18б представлены I-E-кривые титановой фольги, покрытой оксидом, полученным длительным нагревом титана на воздухе при 700°C.

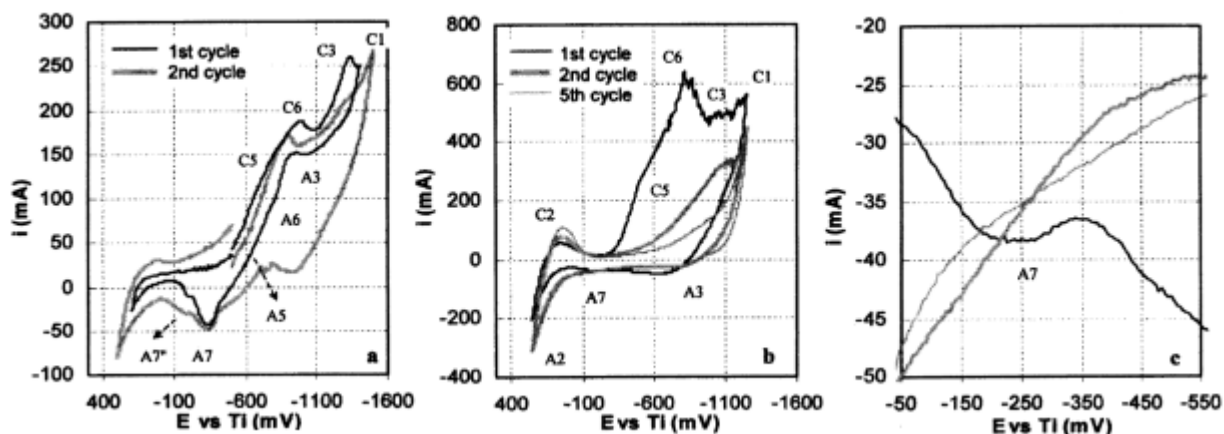
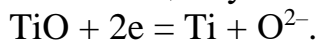


Рис. 3.18. I-E-кривые на окисленном титане в расплавленном CaCl_2 , снятые (а) при 800°C и 10 мВ/с на образце, выдержанном на воздухе 336 ч, при 700°C и (б) при 900°C и 50 мВ/с на образце, выдержанном на воздухе 40 ч при 700°C; (с) показывает увеличенную часть кривых (в)

При сравнении рис. 3.18а и 3.18б видно, что при первом цикле основные черты катодных ветвей I-E-кривых хорошо согласуются. Перед восстановлением катионов Ca (C1), проходят три процесса восстановления: C5, C6 и C3. Сравнивая волны рис. 3.18а и 3.17б, которые присутствуют на I-E-кривых титана без оксида, ясно, что C5 и C6 вызваны восстановлением оксида. Это подтверждено тем, что пики C5 и C6 постепенно исчезали в следующих циклах. Пятый цикл на рис. 3.18б показывает абсолютное отсутствие C5 и C6.

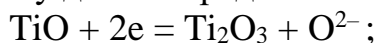
Таким образом, катодная ветвь I-E-кривых титана, покрытого оксидом, включает три стадии удаления кислорода – две из оксидной фазы C5 и C6, и одну C3 из металлической фазы. Рассчитанный потенциал восстановления TiO до Ti составляет 0,413 В относительно Ca^{2+}/Ca при 900°C. Это значение близко к потенциалу пика C6, указывая на реакцию



Однако, так как C5 проявляется, как изгиб, а не пик, и разница между C5 и C6 больше 350 мВ, это может быть связано с образованием нестабильного продукта. Таким продуктом может быть Ti_2O_3 , диспропорционирующий на TiO_2 и TiO :

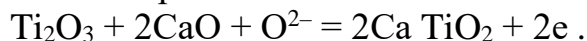


Поэтому для C5 предложена реакция:



Пик A7 на рис. 3.18а выражен гораздо сильнее. По-видимому, это повторное окисление продукта восстановления оксида, симметричная форма A7

подразумевает его поверхностное происхождение. Это интересно, поскольку три главных процесса восстановления: C5, C6 и C3 – все имеют анодные двойники. Поэтому A7 может быть обусловлен химической реакцией, за которой следует перенос электронов. Такой реакцией может быть образование перовскита:



Если оксид Ca образуется слишком быстро, вызывая локальное насыщение, он может реагировать с оксидами титана, образуя CaTiO_x при $x > 3$. Действительно, в отдельном опыте сканирующим электронным микроскопом наблюдали различные титанаты Ca в частично восстановленных продуктах.

В табл. 3.6 систематизированы наблюдавшиеся в работе [17] значения потенциалов различных пиков на I-E-кривых относительно потенциала пика восстановления ионов Ca^{2+} до металлического кальция (C1).

Таблица 3.6

Потенциалы пиков I-E-кривых относительно C1

t, °C	Потенциалы волн, В			
	C3	C6	C5	C2
800	0,15	0,53	0,900	1,6
900	0,20	0,50	0,954	1,5

Эти сведения мы использовали при интерпретации результатов наших исследований.

Подготовка оксида титана

В качестве исходного материала для электрохимического восстановления двуокиси титана использовали представленную заказчиком пигментную двуокись титана с очень мелкой кристаллической структурой с размером зерен на микронном уровне.

Для получения электродов двуокись титана смачивали дистиллированной водой до пастообразного состояния и формовали в таблетки объемом 1–2 см³ двумя способами – прессованием пасты под давлением и лепкой пасты.

Прессование проводили механическим винтовым прессом с давлением более 1000 кг/см². Полученные таблетки сушили на воздухе при температуре 50–70°C и обжигали при 800–850°C в течение 2–3 ч с подъемом температуры 300 град/ч.

Механическая прочность таблеток после обжига оказалась небольшая – они достаточно легко разламывались руками. Причем прочность прессованных таблеток оказалась на порядок меньше лепленных. Прессованные таблетки после обжига самопроизвольно расслаивались в направлении, поперечном давлению прессования, на тонкие пластинки толщиной максимум до 2 мм. Обожженные лепленные таблетки по прочности оказались одинаковыми

по всем направлениям и механически разламывались на кусочки необходимого размера. Плотность таблеток двуокиси титана составляла 1,9–2,1 г/см³ прессованных и 1,7–1,9 г/см³ для лепленных, а пористость в расчете на истинную плотность TiO₂ (4,1–4,2 г/см³) – 49–54 и 54–59 % соответственно.

Попытка повысить прочностные характеристики таблеток пропиткой насыщенным раствором хлорида кальция с последующей лепкой или прессованием и обжигом не дала положительных результатов: прочность таблеток существенно снизилась. Поэтому для электрохимического восстановления во избежание самопроизвольного измельчения использовали обожженные лепленные таблетки, которые измельчали на кусочки размером 2–5 мм.

Экспериментальная часть

Восстановление рутила проводили в ячейке (рис. 3.19) в атмосфере аргона при температуре 840–960°C. Плавленный хлорид кальция, который получали по выше описанной методике дополнительно обезвоживали разогревом под вакуумом до температуры 500°C. В качестве токоподвода к оксиду титана использовали либо стальную проволоку, либо перфорированную железную пластинку. В первом случае проволоку скручивали в виде спирали (разрез А–А, рис. 3.19) с зазором между витками 0,5–1 мм.

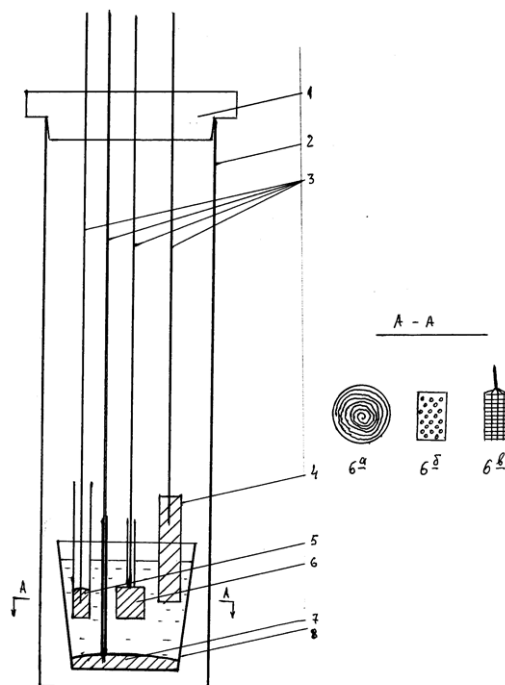


Рис. 3.19. Электролитическая ячейка для кальцийтермического восстановления титана: 1 – резиновая пробка, 2 – стальной стакан, 3 – токоподвод к электродам, 4 – графитовый анод, 5 – свинцовый или титановый электрод сравнения, 6 – катод из TiO₂: 6а – спиральный, 6б – перфорированный, 6в – сетчатый, 7 – свинец-кальциевый анод, 8 – алундовый тигель

Верхнюю часть токоподвода зачехляли в керамическую соломку для предотвращения выделения на ней кальция. Спираль помещали в алундовую трубку диаметром 1–1,5 см. На спираль насыпали кусочки TiO_2 слоем высотой 1,5–2 см и массой до 2–3 г. Во втором случае на перфорированную железную пластинку площадью 2 см^2 наносили слой влажной пасты толщиной 3–4 мм с последующей сушкой и обжигом. Анодом служил графитовый стержень с железным токоподводом. Он же в ряде опытов исполнял роль электрода сравнения для измерения потенциала катода после отключения тока.

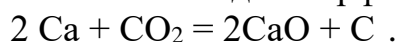
Ток задавали в пределах 0,2–4,7 А стабилизированным источником питания, напряжение и потенциал фиксировали двухкоординатным самописцем RECORDER. Количество пропущенного электричества изменяли в пределах 160–300 % от теоретически необходимого для восстановления TiO_2 .

Причем в начале проводили поляризационные измерения при кратковременном включении (0,5–5 мин) поляризующего тока с повышением его значений от 0,2 до 4,7 А. Плотность тока в расчете на геометрическую поверхность таблеток составляла от 50 мА/см^2 до 2–3 А/см^2 . Во время основного электролиза потенциал катода контролировали при кратковременных отключениях тока и в конце эксперимента.

По окончании эксперимента электроды поднимали из электролита в холодную зону ячейки и охлаждали в атмосфере аргона до комнатной температуры.

Визуальный осмотр тигля, электролита, электродов показал, что в экспериментах с угольным анодом образуется мелкодисперсная угольная пена, количество которой возрастает с увеличением количества пропущенного электричества. Особенно много угольной пены образуется в электролите с добавкой оксида кальция.

По-видимому, не прореагировавший с TiO_2 кальций растворяется в электролите и взаимодействует с выделяющимся на аноде углекислым газом восстанавливая его до аморфного углерода по реакции



Катод по окончании опыта тщательно отмывали от остатков солей, просушивали и сортировали по степени почернения отдельных кусочков TiO_2 . Отмечено, что на поверхности железного токоподвода (провода, сетка) образуется незначительное количество мелкодисперсного порошка с выходом менее 1 % от общей массы TiO_2 . Кусочки TiO_2 , расположенные непосредственно на железном токоподводе, становятся темными как с поверхности, так и изнутри. С увеличением расстояния кусочков TiO_2 от токоподвода степень почернения уменьшается. При небольшом избытке электричества большая часть кусочков TiO_2 остается светлой, при значительном избытке (300–500 %) практически весь объем материала становится темным, что свидетельствует о повышении полноты восстановления TiO_2 . Потемнение

кусочков TiO_2 мы связываем с образованием восстановленных форм титана вплоть до металла.

Полученные фракции восстановленного титана измельчали в агатовой ступке, фотографировали при увеличении 120 раз и направляли на рентгенофазовый анализ.

Результаты первой серии экспериментов с графитовым анодом представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Результаты электрохимического восстановления TiO_2 с графитовым анодом

Электролит	Поверхность катода, см^2	Масса TiO_2 , г	Количество электричества, А·ч/избыток %	Выход фракции, %		t, °C
				темная	светлая	
CaCl_2	10	3,20	7,1/60	30	70	860
$\text{CaCl}_2 + 10 \text{ масс. \% CaO}$	10	3,06	10,6/160	80	20	880

Все образцы измельченного восстановленного продукта под микроскопом имеют характерный металлический блеск и структуру титановой губки (рис. 3.20, 3.21)

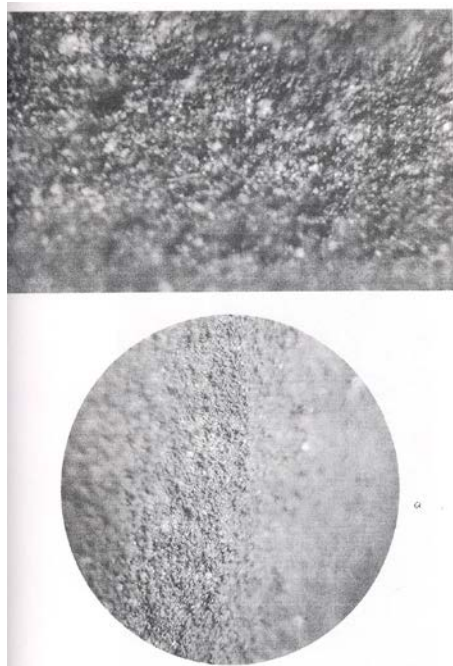


Рис. 3.20. Структура поверхности измельченного продукта восстановления в опыте 1 с увеличением: а – 120, б – 480 раз



Рис. 3.21. Структура поверхности измельченного продукта восстановления опыте 2 с увеличением в 480 раз

Однако размер зерен титана весьма мал и оценивается нами в пределах нескольких мкм и менее. Все образцы опытов 1 и 2 имеют светлые участки невосстановленного рутила и образовавшегося перовскита, причем их количество возрастает в светлых фракциях. Рентгенофазовый анализ образцов опытов 1 и 2 не выявляет характерного для титана пика в отличие от невосстановленных фаз – перовскита и рутила, соотношение которых в зависимости от условий меняется. В опыте 2, проведенном с большим избытком электричества, содержание перовскита выше по сравнению с опытом 1. Полное превращение невосстановленного рутила в перовскит связано как с составом электролита (добавка CaO), так и с большим по сравнению с опытом 1 количеством образовавшегося внутри катода оксида кальция.

Мелкодисперсный металлический титан оказался рентгеноаморфным и дал только общее фоновое повышение на рентгенограммах.

В первом эксперименте в чистом хлориде кальция электролиз проходил при стабильном напряжении при каждой величине поляризующего тока. Потенциал катода относительно графитового анода после отключения тока быстро падал без фиксации фазовых изменений. Это связано с нестабильностью потенциала самого анода, который после отключения тока быстро терял выделившийся на нем хлор.

В опыте 2 использовали электролит с добавкой 10 масс. % CaO, что изменило характер анодного процесса. Вместо хлора на аноде выделялся кислород с образованием CO и CO₂. В моменты отключения тока фиксировали обратную э.д.с. электрохимической ячейки относительно графитового анода, которая закономерно возрастала от 0,5 до 3,5 В, с повышением силы тока от 1 до 4,7 А. Значение обратной э.д.с. на уровне 3–3,5 В свидетельствует о выделении металлического кальция на катоде. Далее потенциал катода быстро падал и стабилизировался на значении 1,4 В. Разница в 1,5–2,1 В скорее всего согласно табл. 3.8 соответствует металлическому кальцию.

Таблица 3.8

Результаты рентгенофазового анализа образцов опытов 1 и 2

№ опыта (образца)	Темная фракция, %		Светлая фракция, %		
	CaTiO ₃	TiO ₂	CaTiO ₃	TiO ₂	CaCO ₃
1(1,4)	85	15	36,1	63,9	–
2(2,3)	100	–	79,2	–	20,8

Однако и в этом случае анод в качестве электрода сравнения недостаточно надежен, так как его потенциал изменяется во времени по мере десорбции из него CO и CO₂. Напряжение на ячейке в опыте 2 было крайне нестабильным. По-видимому, это связано с выделением значительных

количеств мелкодисперсного углерода, который был обнаружен после окончания опыта на поверхности электролита под анодом и катодом.

Поставленные опыты с графитовым анодом в электрохимической ячейке без разделения анодного и катодного пространств диафрагмой выявили ряд нежелательных побочных процессов:

– усвоение CO_2 растворенной в соли окисью кальция с образованием CaCO_3 (см. табл. 3.8, оп. 2);

– выделение мелкодисперсного углерода, приводящее к науглероживанию расплава, образованию карбида титана;

– окисление растворенного в электролите кальция на аноде и анодными газами (Cl_2 , CO_2), приводящее к значительному снижению выхода по току.

С учетом сказанного в следующей серии экспериментов в качестве анода использовали Pb-Ca-сплав с содержанием кальция 15–25 масс. %, а в качестве электролита – чистый хлорид кальция без добавки оксида кальция. При этом характер анодного процесса кардинально изменялся: вместо выделения анодных газов на аноде происходило растворение кальция из свинцового сплава. Для увеличения полноты восстановления TiO_2 ее навеску, наносимую в виде пасты на перфорированный или сетчатый катод, уменьшили до 250–300 мг. В опыте 3 (табл. 3.9) в качестве электрода сравнения использовали Pb-Ca-сплав, который готовили непосредственно в электрохимической ячейке осаждением на свинце кальция до его содержания 20 масс. %. Причем количество кальция в свинце на порядок превышало количество, необходимое для электрохимического восстановления навески TiO_2 и не приводило к существенному изменению состава Pb-Ca-сплава в ходе электролиза. После получения Pb-Ca-сплава графитовый анод приподнимали из электролита, выделившийся хлор удаляли вакуумированием. Однако эти предосторожности привели только к уменьшению количества аморфного углерода. Поэтому в последующих опытах Pb-Ca-сплав готовили в отдельной ячейке, что позволило практически полностью исключить присутствие углерода в электролите при электрохимическом восстановлении диоксида титана. Условия опытов приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Условия электрохимического восстановления TiO_2 в расплаве CaCl_2

t, °C	Масса TiO_2 , мг	Избыток тока, %	Анод	Электрод сравнения	Присутствие графита	Токоподвод к катоду	Значения E, В
880	300	200	Pb-Ca	Pb-Ca	да	перфорированный	2,0; 0,7; 0,4
910	250	200	Pb-Ca	Pb	нет	перфорированный	1,7; 0,8; 0,34
960	250	300	Pb-Ca	Ti	нет	сетка	1,25; 1,02; 0,77

В опыте 4 по окончании процесса измерения потенциала катода относительно свинцового электрода сравнения позволило выявить потенциал выделения кальция (1,7 В) и два участка стабилизации потенциала на уровне 0,8 и 0,34 В (рис. 3.22). Разница между потенциалом кальция и второй площадкой в 1,4 В хорошо согласуется с данными табл. 3.6 и соответствует выделению металлического титана. Первая площадка с разницей в потенциалах 0,9 В соответствует образованию Ti_2O_3 .

Кратковременная поляризация катода позволила установить еще одну дополнительную площадку стабилизации потенциала на уровне 0,18 В, что отвечает удалению из титана растворенного кислорода.

В опыте 5 по окончании эксперимента потенциал катода по отношению к титану (рис. 3.23) зафиксировал три значения: 1,25 В – потенциал выделения кальция, 1,02 В и 0,77 В, которые соответствуют участкам С3 и С6 табл. 3.6.

Полученные продукты электрохимического восстановления не содержали светлой фракции и по структуре под микроскопом соответствовали темным фракциям в опытах 1 и 2 с мелкодисперсным рентгеноаморфным металлическим титаном. Таким образом, мелкодисперсность пигментной двуокиси титана при ее электрохимическом восстановлении обуславливает и мелкодисперсность металлического титана.

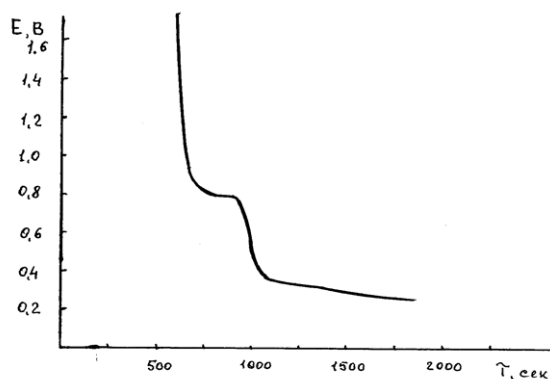


Рис. 3.22. Изменение потенциала катода относительно свинцового электрода сравнения при плотности поляризующего тока 2,3 А/см² (оп.4)

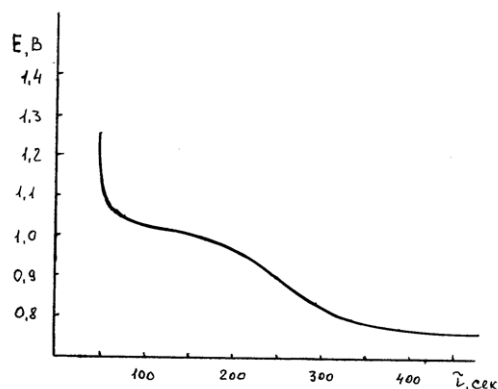


Рис. 3.23. Изменение потенциала катода относительно титанового электрода сравнения во времени после электрохимического восстановления (оп.5)

В заключительном эксперименте в качестве токоподвода использовали двустороннюю металлическую сетку, внутри которой поместили пластинку предварительно обожженной двуокиси титана. Подготовку TiO_2 проводили сухим прессованием с добавкой 5 % оксида магния для упрочнения каркаса таблетки. Прессованную таблетку сушили при $50\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение суток и обжигали в течение 5 ч при 1050°C с подъемом температуры $300^\circ\text{C}/\text{ч}$, что должно было существенно укрупнить размеры зерна TiO_2 . Прочность сухопрессованной таблетки после обжига оказалась выше лепленных из мокрой пасты.

Осаждение кальция на катоде проводили при $920\text{--}930^\circ\text{C}$ при плотности тока от 0,1 до $2,3\text{ A}/\text{cm}^2$ ступенчатым повышением силы тока, используя в качестве анода Ca-Pb -сплав. Избыток пропущенного электричества составил 400 %. После отмывки продукта электрохимического восстановления внутри металлической сетки часть продукта оказалась в измельченном виде с размерами частиц на порядок превышающими размеры измельченных частиц в предыдущих опытах, а часть – в виде небольших металлизированных пластинок толщиной порядка 0,5 мм.

Как показано на рис. 3.24, при увеличении в 100 и 300 раз наблюдается гораздо более выраженная металлическая структура с частичным спеканием зерен и резким увеличением их размеров.



Рис. 3.24. Структура поверхности восстановления титана в опыте 5 с увеличением в 100 и 300 раз

Визуально под микроскопом большая часть продукта представляет собой металлический титан. Но несмотря на большой избыток тока, в объеме металла остались вкрапления недовосстановленных форм.

Выполненные эксперименты показали, что получение титана электрохимическим восстановлением его двуокиси в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ с использованием графитового анода осложнено образованием на аноде CO_2 , который хорошо усваивается CaO , имеющимся (либо появляющимся в результате электролиза) в расплаве солей с образованием CaCO_3 , с последующим восстановлением ионов CO_3^{2-} растворенным в электролите Са до аморфного углерода. Это неизбежно приводит к науглероживанию электролита, накарбизированию титана. Получить в этих условиях качественный металл не представляется возможным.

Выходов из этой ситуации несколько.

Во-первых, указанных осложнений можно избежать, если использовать вместо растворимого графитового анода инертные, нерасходуемые аноды, на которых при электролизе оксигалогенидного расплава выделяется не CO_2 , а кислород. К сожалению, технологичных и доступных нерасходуемых анодов для столь высоких температур пока не создано.

Более реален путь, которым пошли японские исследователи, использовавшие для разделения катодного и анодного пространств керамическую диафрагму и жидкий биполярный электрод из Ca-Ni -сплава.

В настоящей работе для того, чтобы показать принципиальную возможность получения исследуемым способом качественного катодного осадка, в качестве анода и электрода сравнения использован предварительно приготовленный жидкий сплав свинца с 40–50 ат. % кальция.

Установлена также необходимость предварительного спекания при 900–1000°C таблеток двуокиси титана, позволяющего существенно укрупнить полученный осадок катодного титана.

Подбор керамической диафрагмы для разделения катодного и анодного пространств электролизера является задачей следующего этапа работы.

Электрохимическое восстановление TiO_2 позволяет производить титановую губку высокой чистоты (99,9 %).

Титановая губка, рассматриваемая как наиболее предпочтительная с точки зрения последующей обработки для получения полуфабрикатов, имеет следующие характеристики:

- 40–70 % пористость;
- однородная мелкодисперсная микроструктура с размером частиц 5–30 μm и порами 5–30 μm ;
- низкое содержание кислорода (менее 0.05 % по весу).

Изображения участков дробы титановой губки, содержащей различное количество кислорода, показаны на рис. 3.25.

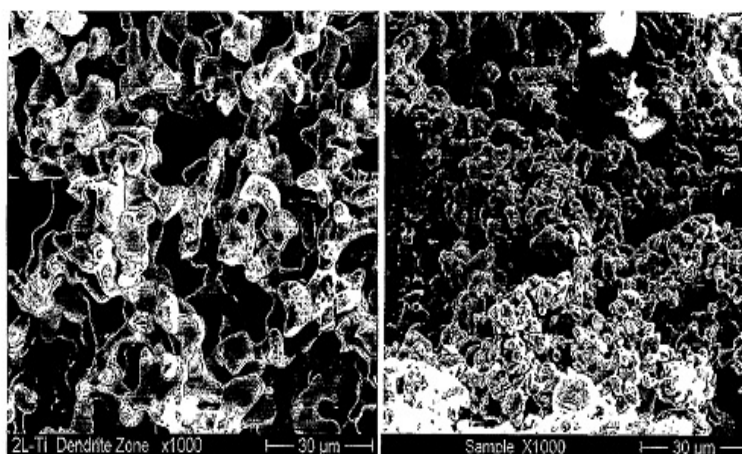


Рис. 3.25. Структура металлического титана, восстановленного из TiO_2 , с содержанием кислорода, вес. %: 0,05 – левый рисунок, 0,9 – правый

Титановая губка, показанная на левом изображении, содержит кислорода 0,05 % по весу. Титановая губка, показанная на правом изображении, 0,9 % по весу.

Рис. 3.26 является изображением участка дробы из титановой губки с содержанием кислорода 0,05 % по весу. Спектрография на правой стороне рисунка подтверждает, что дробь была из совершенно чистого титана.

Дробь титановой губки, показанная с правой стороны рис. 3.25 имеет твердость 456 VHN по Виккерсу и рассыпалась при холодном прессовании. Титановая губка с содержанием 0,05 % по весу кислорода имела твердость по Виккерсу 118 VHN, однородную микроструктуру с мелкодисперсными частицами титана и мелкими порами (5–30 μm), пористость около 50 %.

Дробь первоначальной толщины 1,7 мм была подвергнута холодному прессованию на 60 % до толщины 0,7 мм без разрушения поверхности образца с усилием порядка 400 МПа. Последующая холодная прокатка сократила толщину на 40 % до 0,4мм. В результате получился тонкий лист.

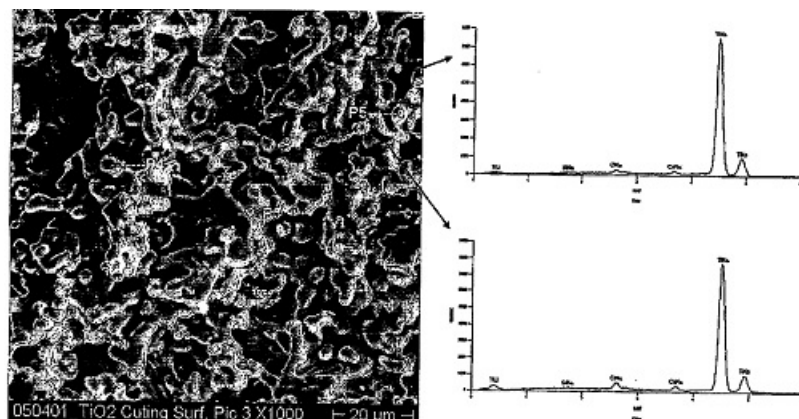


Рис. 3.26. Изображение электронного микроскопа участка дробы из титановой губки, содержащей 99,55 % Ti и спектрография этой губки

Микрофотографии участков дробы до холодного прессования, после него и после холодной прокатки показаны на рис. 3.27.

Холоднопрессованные и холоднопрокатные листы, были неотличимы от титановых листов, полученных традиционным способом, который включает стадию плавки.

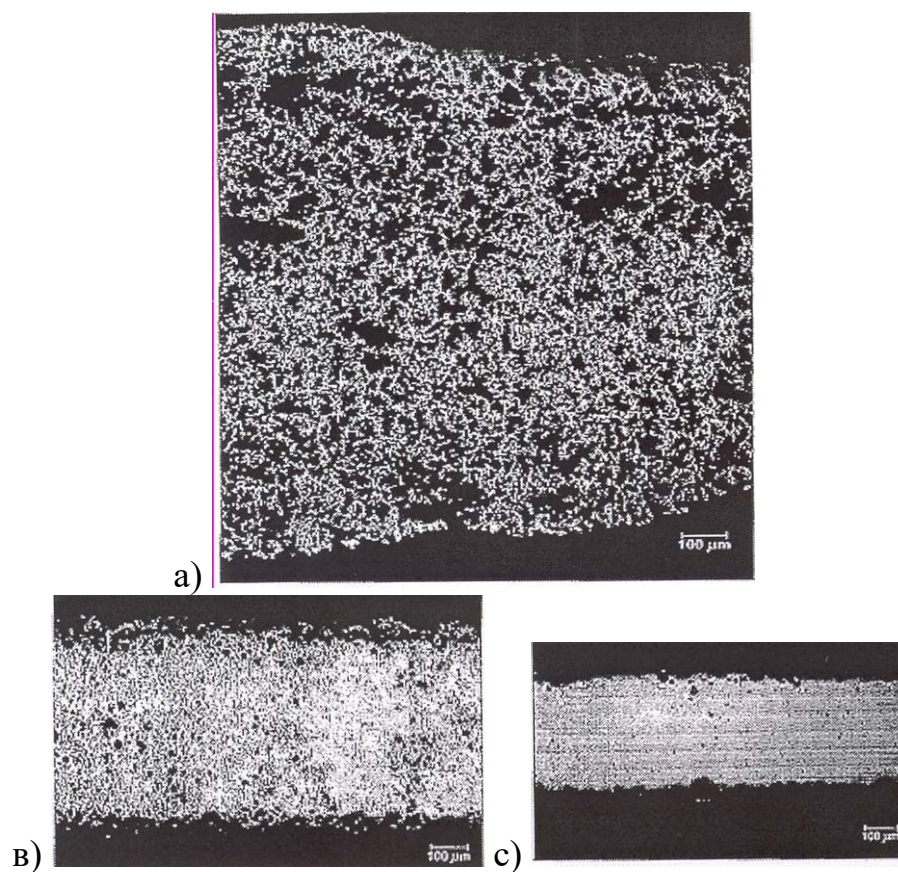


Рис. 3.27. Микрофотографии титановой губки толщиной 1,7 мм, восстановленной из TiO_2 (а), после холодного прессования до толщины 0,7 мм (в), после холодного прессования и холодной прокатки до толщины 0,4 мм (с)

Холоднопрессованная дробь титановой губки подвергалась спеканию на протяжении 2 ч при температуре 1100–1300°C под вакуумом. Образцы были завернуты в танталовую фольгу. Конечная пористость холоднопрессованной и подвергнутой спеканию дробы была менее 5 %. В ряде опытов достигалась пористость порядка 1 %.

Дробь титановой губки подвергалась горячему прессованию при температуре 800–1000°C под давлением 10–100 МПа в течение 60 мин. Горячепрессованная дробь имела итоговую пористость менее 1 %.

3.4. OS-ПРОЦЕСС

Японские профессора К. Оно и Р. Сузуки Киотского университета исследовали кальциотермическое восстановление TiO_2 и развили процесс производства титана, способный к коммерциализации. Схема экспериментальной установки показана на рис. 3.28.

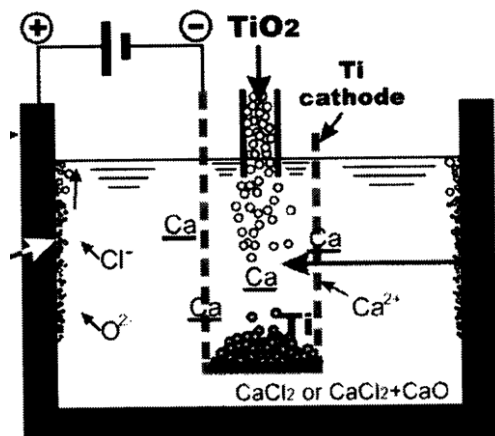


Рис. 3.28. Схема OS кальций термического процесса восстановления TiO_2 : 1 – графитовый анод, 2 – пузырьки Cl_2 или CO/CO_2 газа, 3 – расплавленная соль с сильной восстановительной способностью

При 1173 К CaCl_2 может растворять 3,9 моль % Ca, и около 20 моль % CaO. Электролиз ведут выше напряжения разложения CaO, но ниже CaCl_2 . Ca^{2+} восстанавливается на катоде до Ca, O_2 выделяется на аноде, соединяется с C, образуя CO и CO_2 . Найдено, что частицы TiO_2 в контакте с катодом могут давать титан с низким уровнем кислорода, тогда как электрически изолированные частицы дают лишь субоксиды. Такое поведение приписывается высоким концентрациям Ca на катоде. 2000 ppm кислорода в титане было получено через 3 ч, 420 ppm – через 24 ч, а менее 100 ppm – при гораздо большем времени. Оптимальный состав электролита должен содержать CaO в интервале 1–6 моль %. Более высокие содержания CaO ведут к медленному восстановлению вследствие медленного растворения продукта реакции CaO. Предложено устройство ячейки для непрерывного производства титана и обсуждена возможность использования инертных анодов. Описано образование порошка углерода при пуске, что приписывается начальному восстановлению растворенного CO_2 кальцием. Шлам, покрывающий электролит на воздухе, предохраняет растворенный Ca от окисления.

Работа над промышленным применением процесса началась в сотрудничестве с японской алюминиевой плавильной кампанией. Однако до промышленного производства качественного порошка требуется решение многих вопросов.

Замечания. Производство титана с низким содержанием O_2 за разумное время и приемлемую цену в этом процессе кажется выполнимым. Однако

отделение титана от составляющих электролита и очистка титана до очень низкого уровня содержания хлора, остается неясной. Вдобавок, не предложен процесс придания формы гранулам титана, кроме плавки. Эти операции могут значительно повлиять на цену. Наконец, восстановление обсуждается как чисто кальциотермический процесс. Возможность электролитического восстановления получаемых субоксидов не изучена.

3.5. ОКАВЕ-ПРОЦЕСС

Схема процесса показана на рис. 3.29. Порошок TiO_2 или преформа помещаются в корзину, показанную слева. На дно реактора помещают сплав $\text{Ca} + 18$ масс. % Ni . Используют графитовый анод. При восстановлении на угольный анод не подают ток, а электрохимическая цепь формируется между катодом из TiO_2 и кальциевым сплавом-восстановителем. TiO_2 при этом восстанавливается на катоде, а на аноде образуются ионы кальция. Результаты испытаний, имитирующих левую сторону ячейки, показывают, что произведенный титан содержит примесей: 0,15–0,2 масс. % Ca , 0,2–0,5 % Fe , 0,4–0,16 % Ni , 0,35–0,65 % O_2 . Время процесса 2–4 часа. Микроструктура полученного титана показана на рис. 3.30. Интересно, что только 5 % заряда, необходимого для восстановления присутствующего TiO_2 , прошло через цепь. Механизм процесса обсуждается.

Правая часть ячейки на рис. 3.29 задумана работать время, отличное от времени восстановления в левой части. В это время ионы кальция должны восстанавливаться, а кальциевый сплав – пополняться. Процесс в начальном развитии. Механизмы реакций не определены.

Замечание. Пока не выяснен механизм и изучение процесса не закончено, оценка его перспектив не может быть сделана.

Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 3.10.

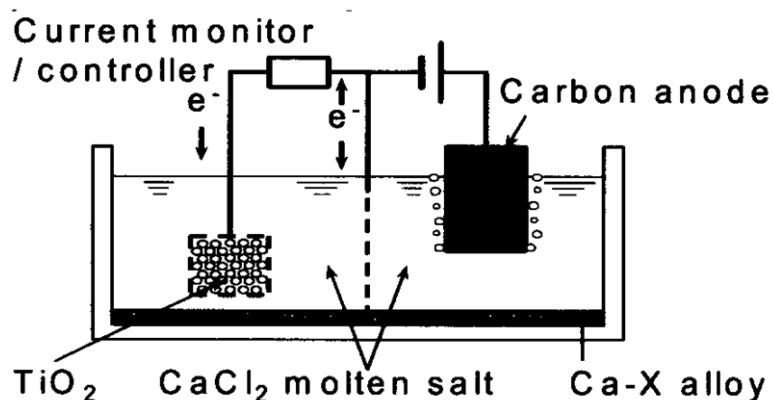


Рис. 3.29. Схема Okabe EMR/MSE-процесса

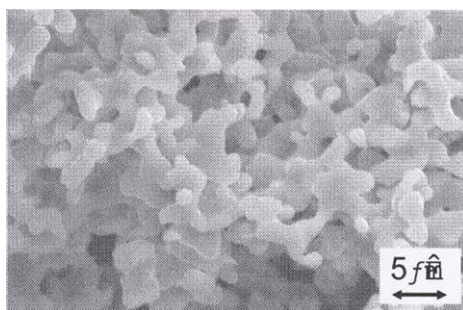


Рис. 3.30. Титан, произведенный Okabe EMR/MSE-процессом

Таблица 3.10

Условия и результаты экспериментов

Состав электролита	t, °C	U _p , В	η _т , %	% твердого Са
CaCl ₂ -KCl (25 мол. %)	650	4,5	98	85
CaCl ₂ -KCl (15 мол. %)	730	5,0	96	5
CaCl ₂ -KCl (15 мол. %)	950	5,0	65	–
CaCl ₂ -CaF ₂ (20 мол. %)	730	5,0	90	70
CaCl ₂	900	4.5	70	–

В опытах 3 и 5 определена растворимость кальция в электролите, которая оказалась равной 2,8 и 3,2 мол. % соответственно. Концентрация металлического кальция в поверхностном слое CaCl₂ опыта 5 составила 1 %. Значительное снижение степени использования тока (η_т) с повышением температуры авторы объясняют ростом растворимости кальция в соли и потерями его с возгонами.

В описании патента нет информации о количестве электролита, величинах поверхности электродов, плотности тока, количестве пропущенного электричества и т. д., что не позволяет судить о возможностях процесса, хотя необходимость снижения температуры его проведения вырисовывается достаточно убедительно.

Необходимо также осторожно подходить к рекомендации об использовании в составе электролита фтористых солей, поскольку при этом изменяется механизм анодного процесса. Вместо хлора на графитовом аноде будут выделяться фреоны, в основном CF₄. Анод станет расходуемым, а состав электролита – изменяющимся во время электролиза.

3.6. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА КАЛЬЦИЕМ РАСТВОРЕННЫМ В РАСПЛАВЕ CaCl₂

В патенте US, пожалуй, впервые предложено в качестве восстановителя TiCl₄ использовать металлический кальций, растворенный в расплавленном CaCl₂. Это увеличивает площадь контакта реагентов, интенсифицирует процесс

и облегчает охлаждение реактора в процессе восстановления. Недостатком метода является использование дорогого, пожаро- и взрывоопасного порошкообразного металлического кальция, используемого для приготовления его растворов в расплавленном CaCl_2 .

Дальнейшим развитием работ является технология непрерывного кальцийтермического восстановления TiCl_4 , которая приведена на рис. 3.21.

FIG. 1

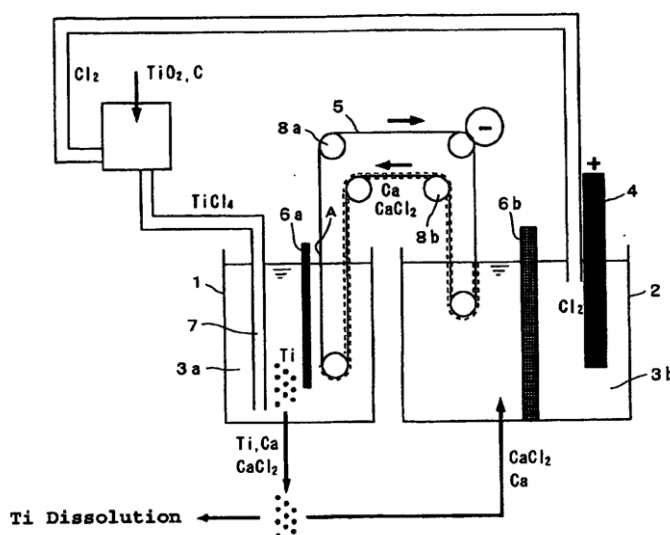


Рис. 3.21. Принципиальная технологическая схема восстановления титана, согласно патенту EP 1816221A1: 1 – корпус восстановительной камеры; 2 – корпус электролизера; 3а, 3б – электролиты восстановительной камеры и электролизера; 4 – графитовый анод; 5 – непрерывно перемещающаяся стальная лента; 6а – графитовая диафрагма, 6б – пористая диафрагма; 7 – патрубок для подачи TiCl_4

Пространственно разделенные диафрагменный электролизер и восстановительная камера связаны между собой погруженной в электролиты стальной, непрерывно перемещающейся лентой, находящейся в электролизере под катодным потенциалом. В электролизере на ней непрерывно осаждается кальций в виде либо твердого металла (при $t < t_{\text{пл}} \text{ Ca}$), либо его раствора или эмульсии в электролите. Перемещаясь в электролит восстановительной камеры, лента обеспечивает постоянную доставку кальция для восстановления непрерывно поступающего в камеру тетрахлорида титана. Показатели процесса и примеры его реализации не приведены. Схема не предусматривает восполнения неизбежных потерь восстановителя.

Определенные трудности представляет работоспособность механизмов перемещения ленты, надежность обеспечения ею функциональных задач.

На рис. 3.32 приведена принципиальная технологическая схема и аппараты непрерывного кальцийтермического восстановления тетрахлорида

титана растворами кальция в расплавленном CaCl_2 с получением слитков титана и Mg-Ca-сплавов (рис. 3.32).

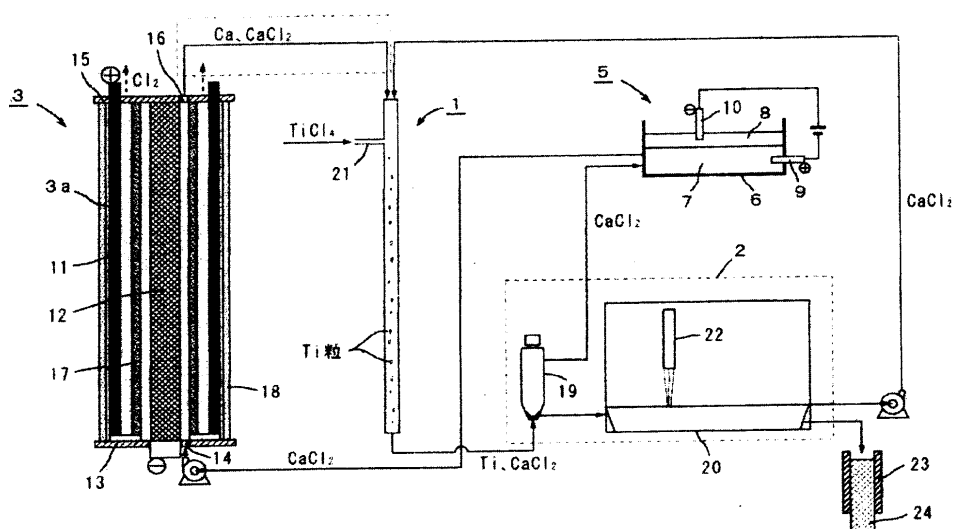


Рис. 3.32. Принципиальная технологическая схема [16] непрерывного восстановления TiCl_4 кальцием, растворенным в расплавленном CaCl_2 , с получением слитков титана и сплава Mg-Ca

Технология предполагает наличие следующего оборудования:

- стальной трубчатый реактор (1) для восстановления TiCl_4 растворенным в соли кальцием;
- электролизер (3), обеспечивающий насыщение растворенным металлическим кальцием его расплавленного хлорида;
- вспомогательный электролизер (5) для получения сплавов кальций–магний;
- аппарата (19) для отделения расплава Ca-CaCl_2 от титановой губки;
- электродуговая печь (23) для непрерывного переплава спрессованных титановых гранул в слитках.

Основным аппаратом в рассматриваемой технологии является электролизер (3) для насыщения расплавленного CaCl_2 металлическим кальцием. Он представляет собой герметизированный с торцов металлический корпус (18), находящийся под катодной защитой. В корпусе размещены графитовый анод (11), стальной катод (12) и диафрагма (17). Последняя может быть выполнена из пористых керамики либо графита. В последнем случае диафрагма работает в режиме биполярного электрода, обеспечивая надежное разделение катодного и анодного пространств, высокие выходы по току и качество титановой губки. Минимальные межэлектродные расстояния позволяют существенно снизить величину рабочего напряжения, а значит и энергозатраты на процесс электролиза.

Полученный в электролизере (3) раствор Ca-CaCl_2 вместе с обратным CaCl_2 , полученным при отжиге титановой губки в аппарате (20), направляется

в стальной трубчатый аппарат для восстановления (1), куда через патрубок (21) непрерывно поступает $TiCl_4$. Для обеспечения полного его восстановления и защиты аппарата от коррозии содержание растворенного в $CaCl_2$ кальция должно превышать количество, необходимое по стехиометрии реакции восстановления.

Из аппарата (1) смесь гранулированного титана и расплава $Ca-CaCl_2$ направляется в аппарат (19) для выделения титановых гранул из реакционной смеси. Гранулы вместе с остатками солевой смеси направляются в аппарат (20) для отжима расплава $Ca-CaCl_2$ из спрессованных титановых гранул и их электродугового переплава в слиток. Отжатый из гранул расплав $Ca-CaCl_2$ возвращается в аппарат восстановления.

Солевой расплав $Ca-CaCl_2$ из аппарата (19) направляется во вспомогательный электролизер (5) для извлечения из смеси $Ca-CaCl_2$ кальция с получением на катоде сплава $Mg-Ca$, который в технологической схеме, является товарным продуктом. Обедненная по кальцию солевая смесь возвращается в аппарат восстановления (1).

Растворимость кальция в расплавленных солях

Принципиальным для суждения о возможности и эффективности реализации рассматриваемой технологии является вопрос о величинах растворимости металлического кальция в его расплавленном хлориде. В большинстве современных работ приводятся значения, близкие к опубликованным в монографии [16]. Результаты представлены в табл.3.11.

Таблица 3.11

Растворимость кальция в расплавах согласно работе[16]

Расплав	Содержание кальция в соли, мол. % при T, K		
	1073	1123	1173
$CaCl_2$	$3,23 \pm 0,07$	$4,26 \pm 0,12$	$5,33 \pm 0,07$
$CaCl_2 + 5 \text{ масс. \% } CaF_2$	$4,11 \pm 0,08$	$4,95 \pm 0,12$	$5,94 \pm 0,19$
$CaCl_2 + 8 \text{ масс. \% } CaF_2$	$4,18 \pm 0,19$	$5,11 \pm 0,02$	$6,08 \pm 0,17$
$CaCl_2 + 15 \text{ масс. \% } CaF_2$	$4,25 \pm 0,10$	$5,20 \pm 0,28$	$6,27 \pm 0,13$

С увеличением содержания фторида кальция в расплаве и с повышением температуры растворимость кальция возрастает.

Между тем имеются сведения о том, что растворимость кальция в его расплавленном хлориде существенно больше. Так при $800^\circ C$ в расплавленном $CaCl_2$ растворяется до 13 масс. % (29,3 мол. %) кальция [14], что почти на порядок больше приводимых выше значений.

Близкие результаты определения растворимости кальция в $CaCl_2$ опубликованы в монографии [17]. Согласно приводимой авторами диаграммы состояния (рис. 3.33) максимальная растворимость кальция в $CaCl_2$ достигается

при 830°C и составляет 20 мол. %. При снижении температуры до температуры плавления CaCl_2 растворимость кальция в нем резко снижается.

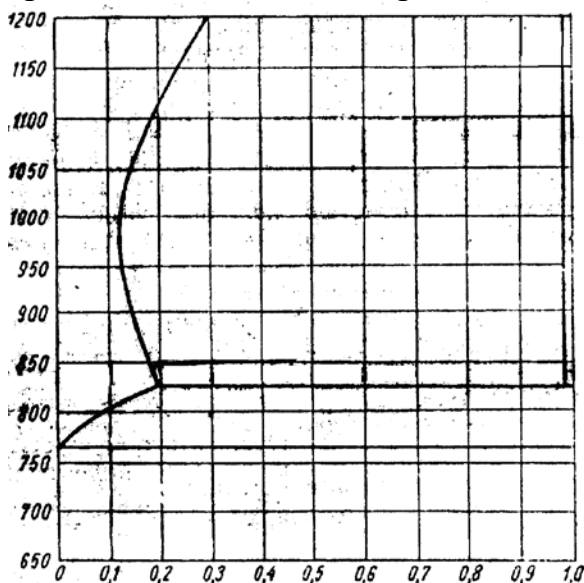


Рис. 3.33. Диаграмма плавкости системы Ca-CaCl_2 согласно работе [17].

Значительные величины растворимости кальция в расплавленном CaCl_2 подтверждают и результаты работы [17].

В ней измеряли э.д.с. гальванического элемента концентрационного (по растворенному в расплаве CaCl_2 кальцию) типа:



при температурах 1073 К и 1173 К и концентрациях кальция 0,34; 0,58; 0,90; 1,10 и 0,30; 0,58; 0,98; 1,17 мол. % соответственно. Получены линейные зависимости э.д.с. от содержания кальция в расплаве:

$$E, V = -3,346 - 0,125 \ln N_{\text{Ca}} \pm 0,03 \quad (1073)$$

$$E, V = -3,263 - 0,116 \ln N_{\text{Ca}} \pm 0,03 \quad (1173)$$

Величины предлогарифмических коэффициентов в приведенных уравнениях близки к значениям $\frac{RT}{nF}$ при $n = 1$ (0,093 при 1073 К и 0,101 при 1173 К), особенно при высоких температурах.

Зная потенциалы выделения чистого кальция ($-3,22$ В при 800°C), можно рассчитать значения растворимости кальция в CaCl_2 , достигающие 40 мол. %.

Для исключения взаимодействия растворенного в электролите кальция и кальциевого сплава с материалом контейнера, последние изготавливали из низкоуглеродистой стали. И магний, и кальций практически не взаимодействуют с железом.

Стальной контейнер с определенной навеской обезвоженного хлорида кальция и Mg-Ca сплава помещали в герметичную стальную ячейку. После вакуумирования при 250°C ячейку заполняли аргоном и нагревали в течение

часа до 825°C. После двухчасовой выдержки при этой температуре ячейку извлекали из печи и быстро охлаждали. После охлаждения ячейку разбирали, из металлического контейнера извлекали электролит и Mg-Ca-сплав и анализировали их на содержание кальция. Результаты серии экспериментов представлены в табл.3.12.

Максимальное содержание кальция, растворенного в электролите составляет 31,2 мол. %, что на порядок выше приведенных данных работ.

Таблица 3.12

Результаты взаимодействия Mg-Ca сплава с расплавом хлорида кальция

№ пп	Начальное содержание кальция в Mg-Ca сплаве		Равновесное содержание кальция			
			Mg-Ca сплав		электролит	
	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %
1	23,9	15,99	9,4	5,9	6,1	15,2
2	37,1	26,33	12,1	7,7	8,6	20,6
3	50,4	38,11	28,6	19,5	10,5	24,3
4	60,2	47,82	41,9	30,4	11,9	27,2
5	67,8	56,06	50,4	38,1	12,8	28,9
6	76,3	66,11	59,4	47,0	14,1	31,2

Необходимо отметить, что в данной серии экспериментов не удалось достичь значений максимальной растворимости кальция поскольку наибольшее содержание кальция в равновесных магниевых сплавах достигало лишь 59,4 масс. %. В логарифмических координатах эта зависимость имеет линейный характер и представлена на рис. 3.34.

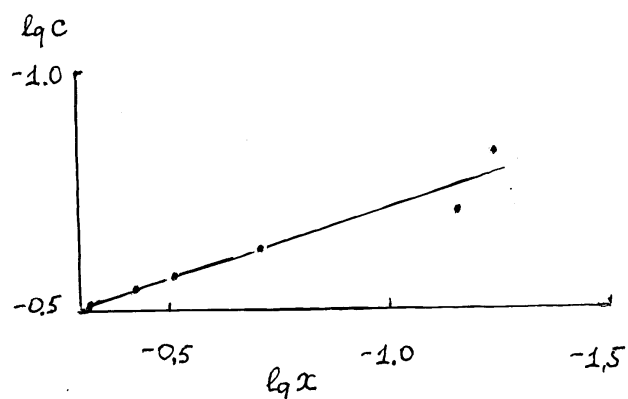


Рис. 3.34. Зависимость равновесных концентраций кальция в сплаве Ca-Mg (x) и в расплаве CaCl₂ (c)

Выполненный регрессионный анализ позволил установить количественную взаимосвязь между равновесными концентрациями кальция в сплаве Ca-Mg (x) и расплаве CaCl₂ (c):

$$\lg c = (0,296 \pm 0,042) \lg x - (0,408 \pm 0,033) \pm 0,035$$

при коэффициентах детерминированности 0,96, корреляции 0,93. Экстраполяция вышеприведенного уравнения на чистый кальций (x = 1) дает

значение предельной растворимости Са в СаСl₂, равное (0,39±0,03) мол. доли. Это значение практически совпадает с расчетным.

В табл. 3.13 приведены результаты расчета по данным табл.3.11 константы равновесия реакции



$$K_p = \frac{c_{\text{CaCl}}^2}{x_{\text{Ca(Mg)}} \cdot c_{\text{CaCl}_2}},$$

где c_{CaCl} – мольная доля СаСl, равная удвоенной мольной доле Са в СаСl₂,

c_{CaCl_2} – мольная доля СаСl₂,

$x_{\text{Ca(Mg)}}$ – мольная доля Са в магнии.

Таблица 3.13

Экспериментальные значения константы равновесия реакции



Равновесные мол. доли Са		c_{CaCl}	c_{CaCl_2}	K_p
в Mg	в СаСl ₂			
0,059	0,152	0,304	0,696	2,25
0,077	0,206	0,412	0,588	3,75
0,195	0,243	0,486	0,514	2,36
0,304	0,272	0,544	0,456	2,14
0,381	0,289	0,578	0,422	2,08
0,470	0,312	0,624	0,376	2,20

Видно, что в широком интервале концентраций кальция в магнии величина константы равновесия реакции остается постоянной, что может быть связано с тем, что растворы кальция как в жидком магнии, так и в СаСl₂ близки к регулярным, что подтверждает согласование наших результатов с данными работы Ивановского Л.Е., полученными для разбавленных растворов кальция в его хлориде.

В табл. 3.14 приведены результаты расчета константы равновесия реакции (3,7) при 720°С, мольной доле КСl, равной 0,27.



Таблица 3.14

Константы равновесия вышеприведенной реакции при 720°С

Равновесные мол. доли Са		c_{CaCl}	c_{CaCl_2}	K_p
в Mg	в СаСl ₂ + 20 масс. \% КСl			
0,166	0,0560	0,112	0,618	0,12
0,201	0,0820	0,164	0,566	0,24
0,227	0,0585	0,117	0,613	0,10

Константа равновесия понижена по сравнению с предыдущей примерно в 20 раз, что связано с понижением активности CaCl_2 в расплаве CaCl-KCl и растворимости в нем кальция.

Восстановление хлоридов свинца, железа кальцием, растворенным в расплаве CaCl_2

Целью выполненной нами работы являлось уточнение сведений о растворимости кальция в расплавленном CaCl_2 и проверка на практике восстановительной способности таких расплавов.

Все опыты проводили в атмосфере очищенного аргона. Каждый эксперимент состоял из трех этапов:

- 1) приготовление Ca-Mg -сплава;
- 2) насыщение CaCl_2 кальцием из Ca-Mg сплава;
- 3) восстановление металлов кальцием, растворенным в CaCl_2 .

Кальций чрезвычайно активный металл. Для снижения активности кальция его сплавляли при 825°C в тигле из нержавеющей стали с магнием. Флюсом служила эвтектическая смесь KCl-NaCl с добавкой 10 масс. % NaF . Составы полученных сплавов были близки к эвтектике, содержащей 81 масс. % кальция, имеющей температуру плавления 445°C .

Полученные сплавы использовали для насыщения расплава CaCl_2 кальцием, которое проводили при 825°C в корундовых тиглях. Содержание кальция в конечном сплаве снижалось до (70 ± 3) масс. %, а в CaCl_2 составило 7,37–7,52 масс. %, 18,08–18,38 мол. %, подтверждая повышенные значения растворимости кальция в CaCl_2 .

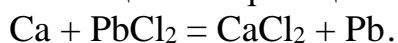
Изучали восстановление полученными расплавами Ca-CaCl_2 свинца из его хлорида. Опыты проводили при 825°C в стеклографитовых тиглях из которых легко извлекались и отделялись застывшие металл и соль. Результаты эксперимента приведены в табл.3.15 [16]

Таблица 3.15

Результаты эксперимента

Состав восстановителя	Содержание Ca в CaCl_2 , масс. %	Масса восстан., г	Восстанавливаемая соль	Масса соли, г	Масса полученного металла, г
Ca-CaCl_2	7,52	12,79	PbCl_2	22,64	4,95
Ca-CaCl_2	7,37	12,21	$\text{K} + \text{CaCl}_2$	2,49	0,18

Восстановление свинца из его хлорида происходило растворенным в CaCl_2 кальцием по реакции:



В 12,79 г восстановителя, содержащего 7,52 % кальция, находилось 0,962 г (0,024 моля) кальция, способного восстановить 0,024 моля $(0,024 \cdot 207,2 =$

= 4,97 г) свинца из 6,67 г PbCl_2 . Видно, что хлорид свинца взят с большим избытком и на восстановление свинца израсходован весь кальций, содержащийся в навеске восстановителя. Это подтверждает масса полученного свинца (4,95 г). Подтверждается и высокая концентрация кальция в CaCl_2 (18,05 мол. %).

Методика проведения эксперимента

Восстановление железа растворенным в CaCl_2 кальцием проводили растворенным в расплаве $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-FeCl}_2$ кальцием.

Индивидуальные хлориды бария и кальция предварительно сушили при температуре 150°C в течение 2 ч, при 200°C – 1,5 ч, 300°C – 1,5 ч, 400°C – 1 ч, 500°C – 1 ч. Эвтектическую смесь 36 мол. % BaCl_2 – 64 мол. % CaCl_2 ($t_{\text{пл}}$ 592°C) плавил при температуре 800°C и в дальнейшем использовали в качестве легкоплавкого электролита для анодного растворения железа. Устройство электролитической ячейки для получения Fe-содержащего расплава [17] показано на рис. 3.35.

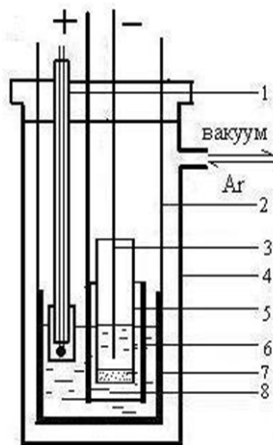


Рис. 3.35 Устройство электролитической ячейки для получения Fe-содержащего расплава:

- 1 – хромель-алюмелевая термопара, 2 – железная подвеска тигля, 3 – железный катод, 4 – кварцевая ячейка, 5 – катодная фарфоровая трубка, 6 – железная анодная трубка, 7 – стеклоуглеродный тигель, 8 – анолит

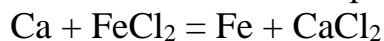
Железный анод изготовили в виде трубы, внутри которой размещали катодное устройство, представляющее собой фарфоровую трубку (5) с эвтектической смесью хлоридов бария и кальция. Асбестовая диафрагма в нижней части катодной трубки обеспечивала разделение католита и анолита. В процессе электролиза происходило накопление ионов железа в электролите $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2$ (8) и выделение кальция на железном токопододе (3) в катодном устройстве. Использование эвтектической смеси хлоридов бария и кальция позволило значительно снизить рабочую температуру расплава (до 650-630 °C) – по сравнению с температурой плавления CaCl_2 (772 °C) и уменьшить испарение хлоридов железа. Температуру контролировали хромель-алюмелевой

термопарой (1). Для предотвращения гидролиза солей анодное растворение железа вели в атмосфере аргона предварительно очищенного от примесей пропусканием над нагретой до 800°C стружкой титана. Конечную концентрацию железа в расплаве, равную 6,5масс. %, рассчитывали по убыли массы анода. Она совпадала с рассчитанной по количеству пропущенного электричества, если принять, что растворение металла идет с образованием FeCl_2 .

По данным М. В. Смирнова [18], при растворении железа в расплавленных хлоридах средняя валентность образующихся ионов составляет при 950К – 1,96; 1200 К – 1,88.

Концентрация растворенного кальция в расплаве хлорида кальция составила 7,64масс. % (18,67 мол. %).

Для изучения восстановительной способности кальцийсодержащего расплава по отношению к железу и характера получаемого продукта в стальной тигель загрузили ранее приготовленные солевые плавы $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-FeCl}_2$ и Ca-CaCl_2 . Содержание железа (1,855г) и кальция в исходном расплаве соответствовало стехиометрическому соотношению для реакции



Тигель с расплавом выдерживали при температуре 800 °С в течение 1 ч в атмосфере очищенного аргона, охлаждали до комнатной температуры и разбирали электролитическую ячейку.

Полученный солевой плав разделили на верхнюю ($\approx 2/3$) и нижнюю ($\approx 1/3$) части. Для извлечения частиц железа нижнюю и верхнюю части солевого плава отдельно растворяли в дистиллированной воде, в которой хлориды растворялись, а железный порошок выпадал в осадок. Маточные растворы декантировали, а полученные железные осадки многократно промывали водой и отфильтровывали. Окончательную промывку на фильтре осуществляли этиловым спиртом для ускорения сушки на воздухе и предотвращения окисления железных порошков. Вес железного осадка при растворении верхней части плава составил 1,401 г, нижней – 0,262 г. Судя по этим результатам можно сделать вывод, что практически все восстановленное железо находилось в солевом расплаве во взвешенном состоянии.

Всего удалось собрать 1,663 г. Выход железного продукта составил 90 %. Относительно низкий выход обусловлен прежде всего потерей наиболее мелких частиц железа с декантированным маточным раствором и промывными водами.

Микрофотографии с увеличением в 100 раз железных порошков, полученных из верхней части плава, приведены на рис. 3.36, из нижней – на рис. 3.37.

Мелкие зерна кристаллов железа примерно одинакового размера для верхнего и нижнего плава срастаются в линейные и объемные образования. В нижней части плава доля лучше сформированных сростков объемного образования больше.

Количественный рентгенофазовый анализ, выполненный в Институте химии твердого тела УрО РАН, показал, что основная фаза порошка – металлическое железо (97масс. %). Поскольку доля примесных фаз крайне мала, и соответствующих им пиков всего три, проведение их идентификации затруднено (рис. 3.38).

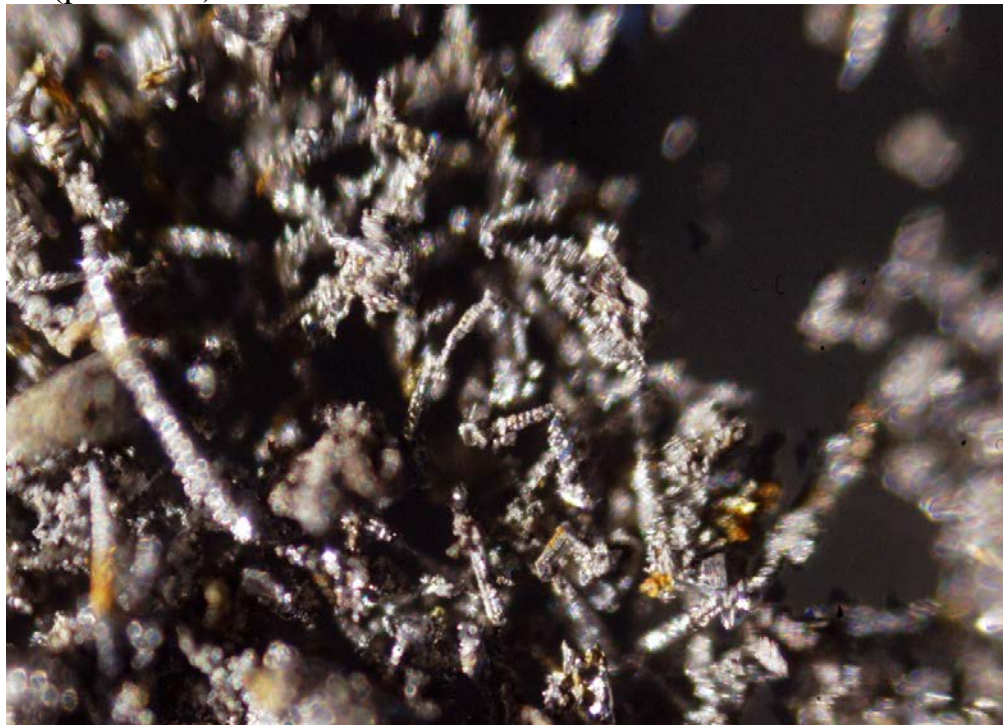


Рис. 3.36 Микрофотография железного продукта, полученного из верхней части плава

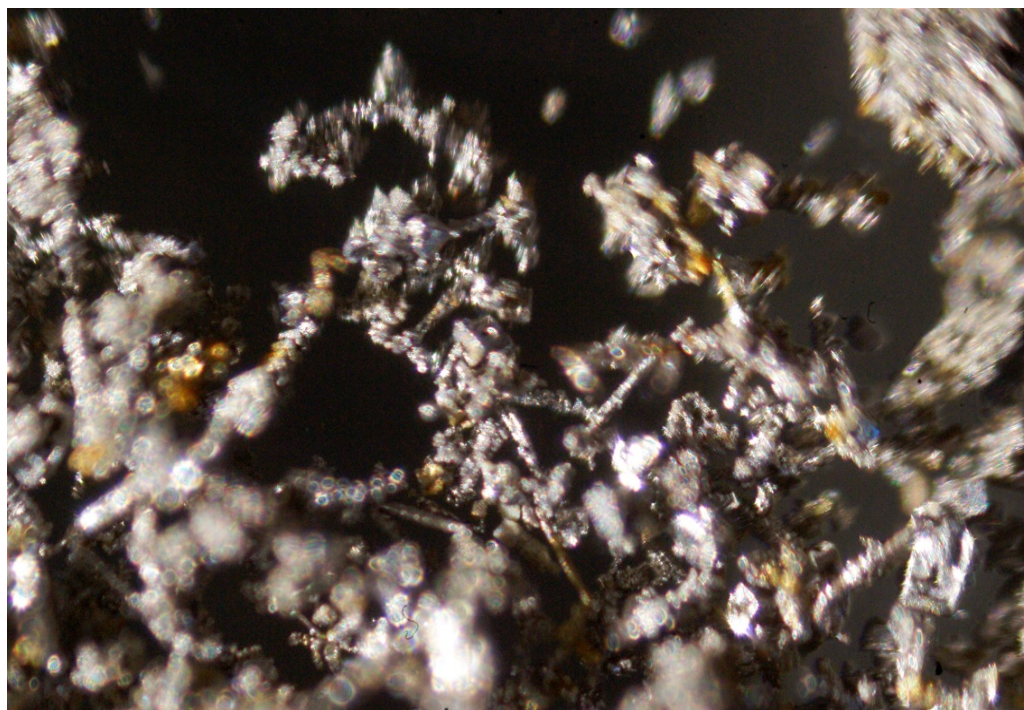


Рис. 3.37. Микрофотография железного продукта, полученного из нижней части плава

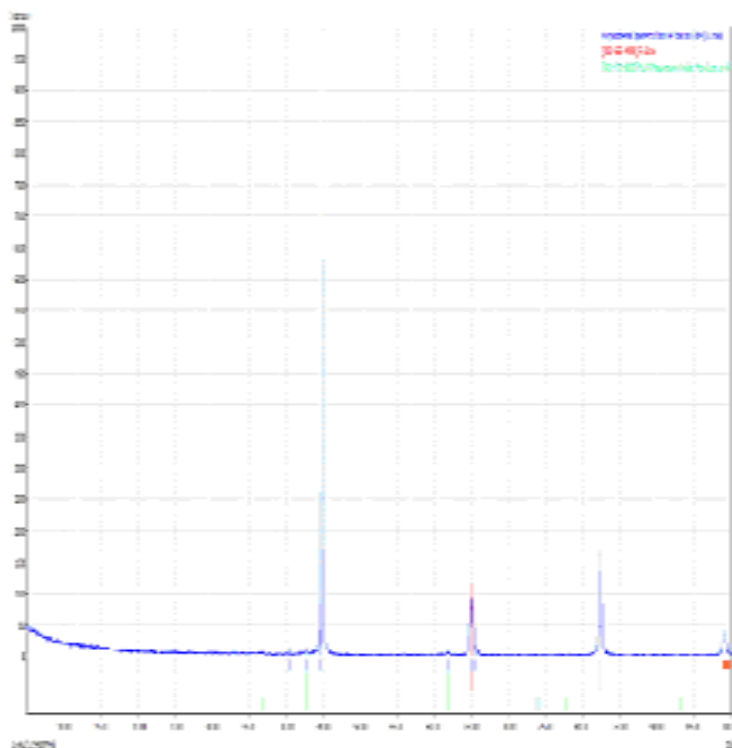


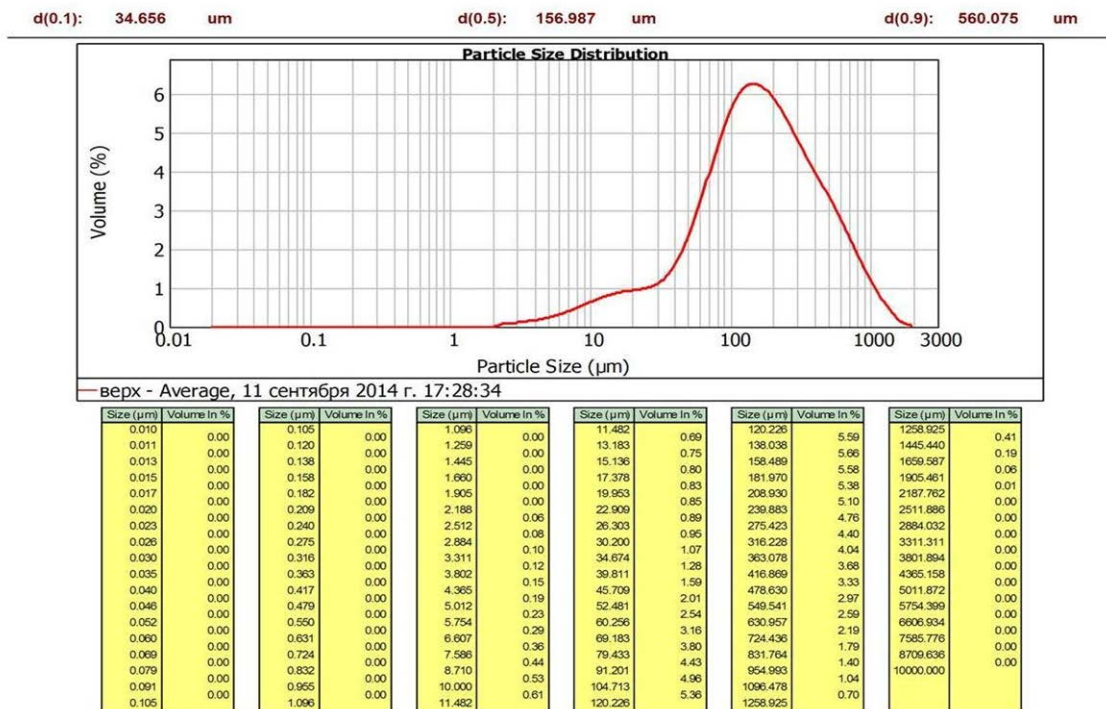
Рис. 3.38. Рентгенограмма железосодержащего продукта

Гранулометрический анализ железного продукта из верхней и нижней частей солевого плава проводили в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН на приборе MATERSIZER 2000 в стандартных условиях (водная суспензия, механическое перемешивание с использованием мешалки в измерительной кювете) и с предварительным ультразвуковым диспергированием. Распределение по фракциям железного материала из верхней части плава показано на рис. 3.39. Гранулометрический состав в стандартных условиях находится в широких пределах 35–560 мкм с доминирующим размером 157 мкм (рис. 3.39а). После ультразвукового диспергирования материал существенно измельчается: состав колеблется в интервале от 5 до 85 мкм с основным размером частиц 26 мкм (рис. 3.39б).

Распределение по фракциям железного материала из нижней части плава показано на рис. 3.40. В стандартных условиях гранулометрический анализ материала из нижней части (рис. 3.40а) показал более узкий фракционный диапазон (48–375 мкм) по сравнению с продуктом из верхней части и несколько более низкий средний размер частиц (124 мкм). После ультразвукового диспергирования (рис. 3.40б) материал существенно не измельчился и закономерно оказался более крупным: гранулометрический состав находился в интервале от 17 до 225 с основным размером частиц 71 мкм.

Как и следовало ожидать согласно гранулометрическому анализу, продукт из верхней части обладает большей величиной удельной поверхности (7,60 м²/г) по сравнению с железным материалом из нижней части (5,38 м²/г).

a



б

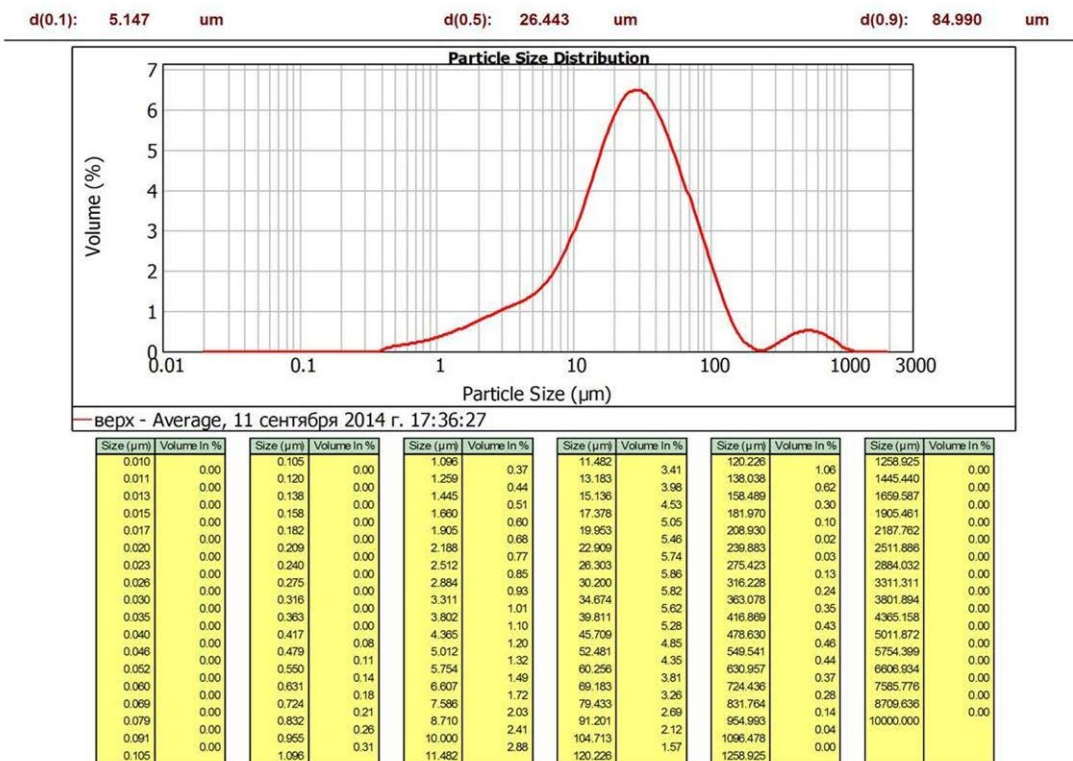
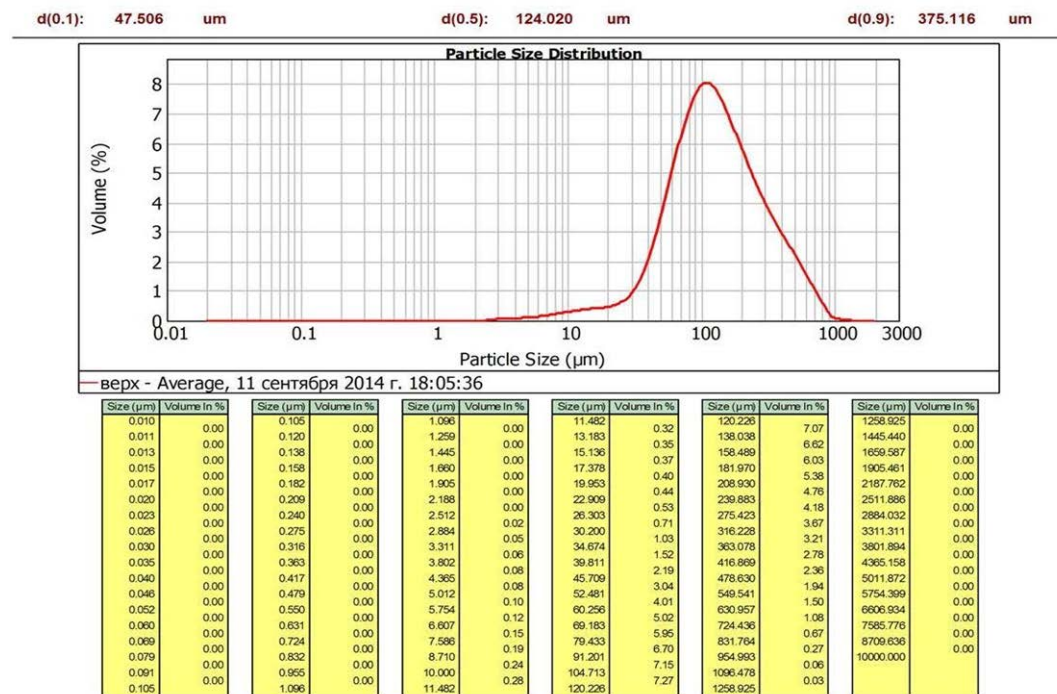
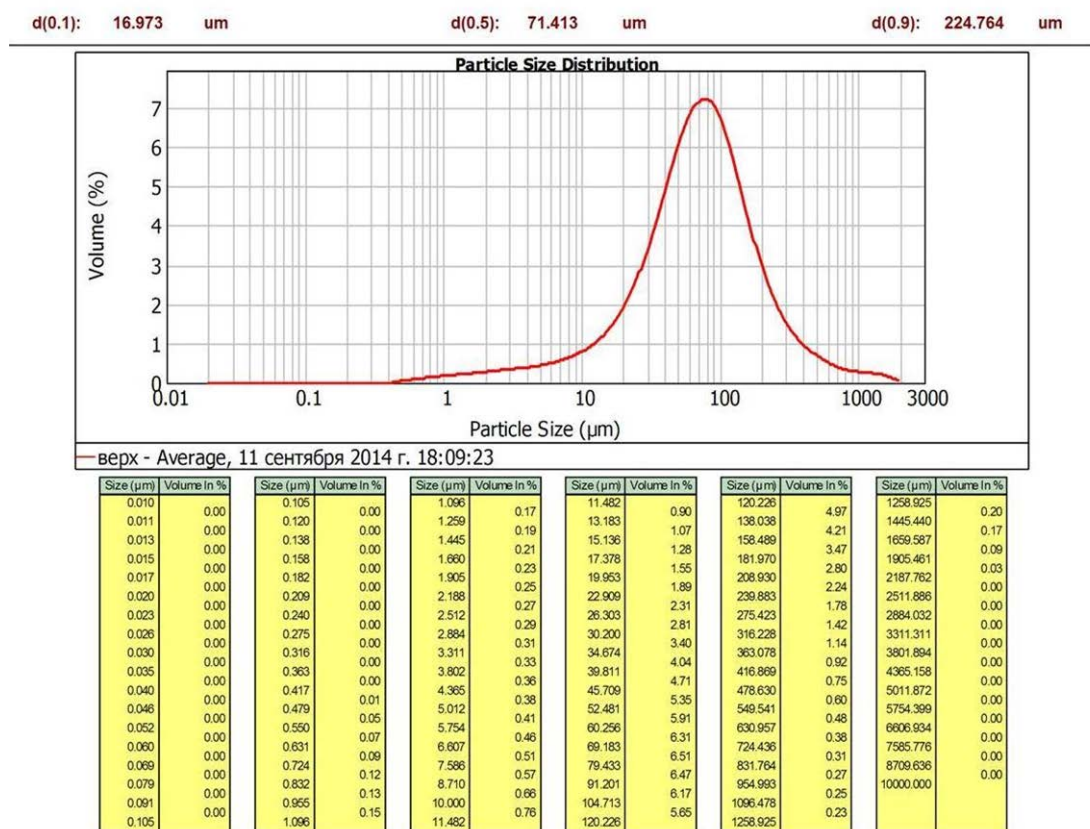


Рис. 3.39. Результаты гранулометрического анализа железного материала из верхней части плава: *a* – в стандартных условиях; *б* – после ультразвукового диспергирования

a



б



б

Рис. 3.40. Результаты гранулометрического анализа железного материала из нижней части плава: *a* – в стандартных условиях; *б* – после ультразвукового диспергирования

Разработка конструкции электролизера для насыщения кальцием расплава CaCl_2

Для насыщения расплава CaCl_2 кальцием на основе ранее выполненных исследований предложена принципиальная конструкция электролизера в двух вариантах с использованием в качестве биполярных электродов сплавов Ca-Mg (электролизер № 1) либо Ca-Cu (электролизер № 2). Диаграммы состояния сплавов Ca-Mg и Ca-Cu приведены на рис. 3.41 и 3.42.

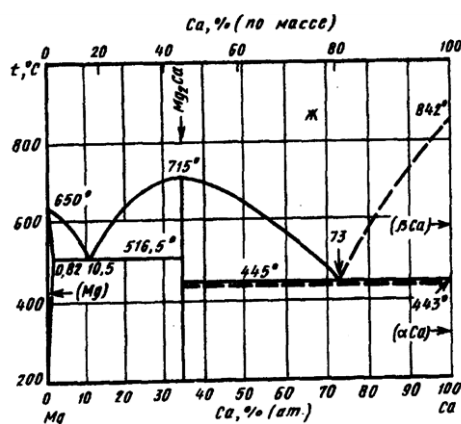


Рис. 3.41. Диаграмма состояния системы Ca-Mg

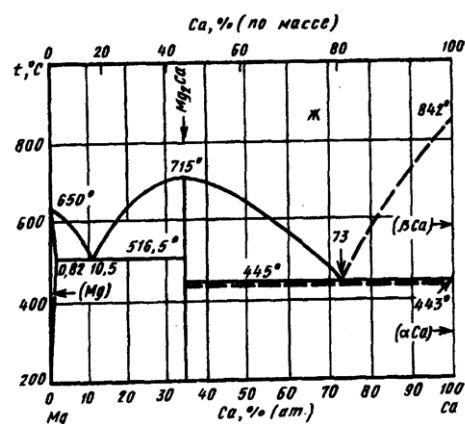


Рис. 3.42. Диаграмма состояния системы Ca-Cu

Принципиальное устройство первого варианта электролизера приведено на рис. 3.43.

Электролизер № 1 состоит из трех отделений: I – анодного, II – катодного и III – насыщающего кальцием расплав CaCl_2 .

Корпус электролизера № 1, работающего при $800 \pm 10^\circ\text{C}$ (температура плавления CaCl_2 770°C) должен быть выполнен из жаростойкой стали либо чугуна и находиться под катодным потенциалом.

Графитовый анод (4) выполняется из стандартных графитовых брусьев, соединенных в единый блок чугунной заливкой по известной в металлургии магния технологии.

В качестве герметизирующего и изолирующего анод от катода уплотнения (1) могут быть использованы либо асбестовый шнур, либо корвишитовые пластины с заливкой из термостойкого бетона.

Диафрагма (5), разделяющая анодное и катодное пространства электролизера, должна быть комбинированной. Слой, контактирующий с электролитом $\text{CaCl}_2 + 20$ масс. % KCl , должен быть выполнен из стойкой, плотной, практически беспористой керамики (плиты из корвишита, нитрида бора, нитрида алюминия либо фторфлогопита). Это касается всех поверхностей, контактирующих с электролитом и газообразным хлором. Слой же,

контактирующий со сплавом Ca-Mg, должен быть стальным либо чугунным, так же как и все внутренние поверхности электролизера, трубопроводов и агрегатов, контактирующие со сплавом Ca-Mg и расплавом $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}$. Глубина погружения диафрагмы (5) в электролит должна быть на 5–10 см ниже глубины погружения анода и нижней границы Ca-Mg-сплава.

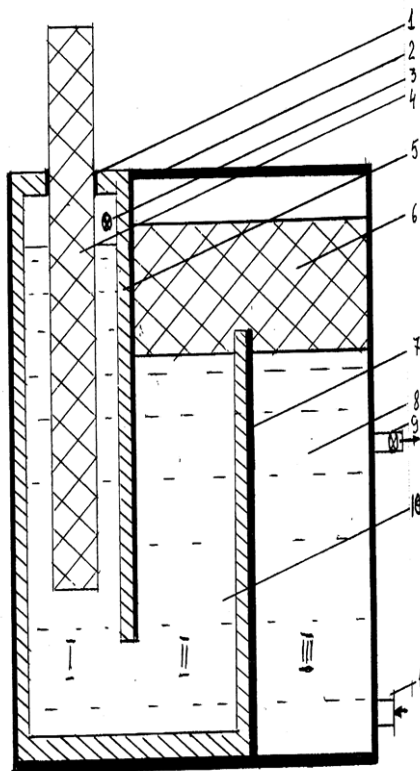


Рис. 3.43. Принципиальное устройство электролизера № 1:

1 – изолирующее и герметизирующее уплотнение, 2 – корпус из жаростойкой стали, 3 – анодный отсос с загрузкой CaCl_2 , 4 – графитовый анод, 5 – диафрагма, разделяющая отделения I и II, 6 – жидкий Ca-Mg сплав, 7 – диафрагма, разделяющая отделения II и III, 8 – расплав $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}$, 9 – электромагнитный насос для перекачки расплава $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}$, 10 – электролит $\text{CaCl}_2 + 20$ масс. % KCl, 11 – штуцер подачи отработанного электролита

Сплав Ca + (10–15) масс. % Mg (6) в состоянии обеспечить содержание до 25 мол. % кальция в насыщенном им расплаве $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}$ (8).

Диафрагма (7), разделяющая отделения II и III, также является двухслойной и погружена в нижний слой сплава Ca-Mg на 5-10 см.

Перекачку получаемого расплава $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}$, обладающего значительной электронной проводимостью, должны обеспечивать электромагнитные насосы (9), подобные применяемым в металлургии магния.

Применяемый электролит $\text{CaCl}_2 + 20$ масс. % KCl (10), активность CaCl_2 в котором понижена в десятки раз, обладает низкой температурой плавления (630°C), пониженной вязкостью (1,5 сП), повышенной удельной электропроводностью ($2,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), обеспечивает высокие анодные

и катодные плотности тока (от 1 до 3 А/см²) и приемлемые (75–80 %) выхода по току кальция в катодный сплав.

Теплоизоляция корпуса электролизера, трубопроводов и агрегатов производится общепринятыми способами и материалами. При необходимости могут быть предусмотрены дополнительные внутренний либо внешний подогрев.

Достоинствами электролизера № 1 являются лучшие условия для работы биполярного электрода, рабочая поверхность которого не загрязняется шламовой фракцией и обеспечивает интенсивный перенос легкого кальция через Са-Mg-сплав из отделения II в отделение III. Са-Mg-сплавы обеспечивают самую высокую концентрацию кальция, растворенного в расплавленном хлориде кальция.

Недостатками этой конструкции являются большая величина межэлектродного расстояния, а значит, и повышенный расход электроэнергии. Из-за наличия трех отделений уменьшается съём продукта с 1 м² пода электролизера.

Принципиальная конструкция электролизера с использованием в качестве биполярного электрода жидкого медно-кальциевого сплава приведена на рис. 3.44.

В отличие от первого, второй вариант электролизера имеет только два отделения I – электрохимическое и II – насыщающее. Поскольку Cu-Са-сплав имеет плотность выше плотности электролита, он находится на подине электролизера.

Внутренние поверхности стального кожуха первого отделения, контактирующие с расплавом $\text{CaCl}_2 + 20 \text{ масс. \% KCl}$ и газовой(хлор) фазой, так же как в электролизере 1, футеруются изолирующей плотной керамикой (10) для предотвращения взаимодействия выделяющегося хлора со стальным либо чугунным корпусом (4). Внутренние поверхности стального кожуха второго отделения не футеруются. Второй вариант позволяет благодаря меньшему межполюсному расстоянию (3–4 см) резко в 4–5 раз снизить омические потери напряжения в слое электролита – с 4–6 В до 1,5–2,0 В – и, соответственно, уменьшить удельный расход электроэнергии. Кроме того, благодаря совмещению двух отделений в одно снижаются затраты на конструкционные материалы и увеличивается производительность электролизера в расчете на 1 м² занимаемой им площади.

Экономичность второго варианта с Cu-Са-сплавом очевидна, но при высокой стоимости конечного продукта титана вклад снижения затрат на электролиз будет не столь существенным. Необходимо так же учесть то обстоятельство, что в первом варианте – с Mg-Са-сплавом – при значительном межполюсном расстоянии в электролите выделяется большое количество тепла, которого, скорее всего, будет достаточно для поддержания рабочей температуры. Для второго варианта, скорее всего, будет необходим

дополнительный внешний подогрев электролизера, что предполагает дополнительные затраты на электроэнергию и теплоизоляцию. С учетом этого обстоятельства оба варианта с точки зрения энергозатрат примерно равноценны.

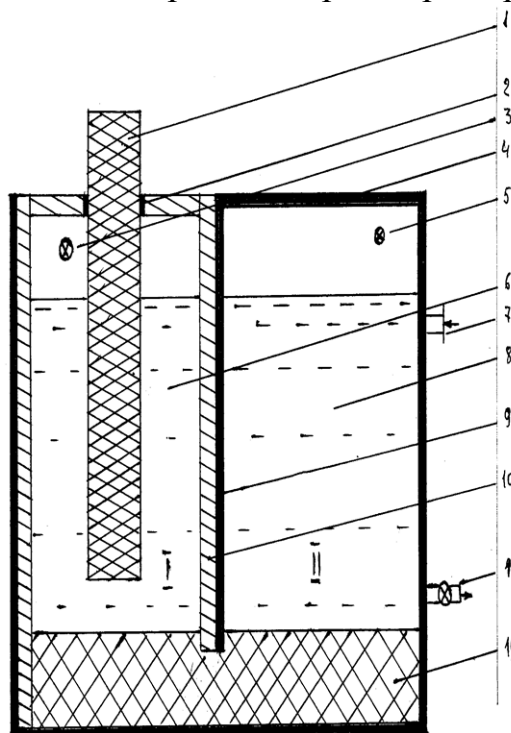


Рис. 3.44. Принципиальное устройство электролизера № 2:

1 – графитовый анод, 2 – изолирующее и герметизирующее уплотнение, 3 – анодный отсос с загрузкой CaCl_2 , 4 – стальной корпус, 5 – газоотсос, 6 – электролит $\text{CaCl}_2 + 20 \text{ масс. \% KCl}$, 7 – штуцер подачи отработанного электролита, 8 – расплав $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}$, 9 – диафрагма, 10 – изолирующая футеровка, 11 – электромагнитный насос, 12 – жидкий сплав Ca-Cu

Положительным моментом для проектирования электролизера № 2 является также наличие сведений о плотности, вязкости, поверхностном натяжении жидких медно-кальциевых сплавов, о величинах коэффициента диффузии кальция в жидкой меди [16].

Заключение

Рассмотрены описанные в литературе варианты аппаратов для электролитического насыщения кальция расплава CaCl_2 . Для проведения дальнейших работ разработан лабораторный цельнометаллический электролизер, находящийся под катодной и протекторной защитой, в котором для разделения солевых расплавов электрохимического и насыщающего отделений используются сплошная металлическая перегородка и биполярные электроды в виде жидких сплавов кальция со свинцом, медью, магнием либо никелем. Биполярные электроды и металлическая диафрагма призваны исключить влияние продуктов электролиза (Cl_2 , CO , CO_2 , COCl_2 , SO_2) на качество расплава Ca-CaCl_2 и получаемого из него титана.

ГЛАВА 4. СУБХЛОРИДНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

В Институте химии и химической технологии СО РАН теоретически и экспериментально установлено, что летучие субхлориды алюминия могут выполнять функции восстановителя TiCl_4 до металла. Преимущество AlCl_x ($x < 3$) в том, что эта соль алюминия существует в газофазном состоянии при температуре ниже точки кипения традиционных металлов-восстановителей (Na, Mg, Ca, Al), т. е. в условиях, когда последние невозможно использовать для газофазного восстановления паров TiCl_4 . А именно газофазный вариант металлотермии характеризуется максимальными удельной производительностью и простотой в организации процесса.

Использование паров AlCl_x позволяет устранить характерную для парофазной натриетермии конденсацию солевых оболочек на поверхности частиц восстановленного титана. Температура возгонки образующегося попутно с титаном хлорида алюминия (180°C) намного ниже температуры процесса субхлоридного восстановления ($750\text{--}800^\circ\text{C}$). Это открывает не доступную ни одному из всех известных металлотермических методов возможность напыления титановой пленки на подложку непосредственно из паров TiCl_4 без использования плазмы и при атмосферном давлении.

При определенных условиях в титане может появиться примесь алюминия. В отличие от щелочных и щелочноземельных металлов, примеси которых в титане приводят к ухудшению его механических свойств, примесь алюминия, как правило, улучшает конструкционные характеристики титана.

Использование субхлорида алюминия особенно перспективно для получения титаналюминиевых сплавов.

Восстановительный потенциал субхлоридов алюминия, как и самого алюминия, для хлоридов титана ниже, чем у щелочных и щелочноземельных металлов. Поэтому реакция восстановления TiCl_4 идет в ограниченном температурном диапазоне, что позволяет уйти от характерного для газофазной натриетермии гиперголового характера реакции восстановления. Для этого смешение двух компонентов газовой смеси – окислителя (TiCl_4) и восстановителя (AlCl_x), следует проводить при температуре выше диапазона восстановления только до TiCl_3 , остающегося в газовой фазе. Затем температура снижается до оптимальной для осуществления восстановительных реакций с максимальным выходом металла. Реакция восстановления в таких условиях идет равномерно во всем объеме, а не на контактной поверхности двух газовых потоков, как в газофазной натриетермии. Это существенно увеличивает объемную производительность реактора и упрощает отвод тепла из зоны реакции.

Затраты электрической энергии на возврат субхлорида алюминия в процесс восстановления также меньше, чем на возврат магния и натрия, и эквивалентны затратам на возврат в процесс металлического алюминия

в случае его использования для восстановления TiCl_4 . Однако контакт конденсированного Al с парами TiCl_4 , как установлено в эксперименте, сопровождается преимущественно образованием не титана, а его алюминида TiAl_3 .

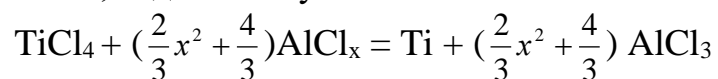
Основное преимущество субхлорида алюминия над щелочными и щелочноземельными металлами-восстановителями заключается в его чистоте. Эти металлы восстанавливают из солевых расплавов электролизом. Компоненты электролита, материалов электродов и емкостей для хранения и транспортировки жидкого металла растворяются в металле и затем попадают в продукт восстановления. Так, магний содержит в среднем в сумме 0,07 % (700 ppm) примесей. Большая часть этих примесей переходит в восстанавливаемый металл. Для получения особо чистых металлов это недопустимо. Установлено, что при производстве титановой губки по методу Кролла основное количество примесей железа, хрома, марганца и никеля поступает в титан из магния, причем их содержание в гарнисажной части титановой губки у стенок реторты выше, чем в ее центральной части.

Азот, кремний и углерод поступают в губку из тетрахлорида титана. На получение 1 т губчатого титана расходуется более 4 т TiCl_4 . Считают, что практически все примеси из него переходят в титан. Наибольший вклад в ухудшение потребительских свойств титана вносит кислород, который содержится в составе примесного оксохлорида титана (TiOCl_2) и попадает с воздухом при транспортировке и хранении TiCl_4 .

Использование вместо жидкого металла газофазного восстановителя и проведение реакции восстановления паров TiCl_4 в газовом потоке дает возможность полностью устранить контакт со стенками реактора введением защитного слоя инертного газа. Чистоту самого газофазного восстановителя гарантирует отработанный в технологии особо чистого алюминия метод получения субхлорида алюминия пропусканием паров AlCl_3 над расплавленным алюминием.

4.1. ТЕРМОДИНАМИКА СУБХЛОРИДНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА

При $T < 850 \text{ K}$ алюминий, в отличие от магния и натрия, восстанавливает TiCl_4 только до TiCl_2 в силу сравнительно небольшого различия в сродстве к хлору алюминия и титана. На этом основан способ получения дихлорида титана пропусканием паров его тетрахлорида сквозь взвешенный слой алюминиевой пудры. Термодинамические расчеты (табл. 4.1) и лабораторный эксперимент показали взаимодействие TiCl_4 с металлическим алюминием или его субхлоридами при более высокой температуре, когда образующийся TiCl_2 нестабилен, ведет к получению металлического титана по суммарной реакции



где $x = 0, 1, 2$.

Другими словами, алюминий ($x = 0$) и его субхлориды ($x = 1,2$) могут восстанавливать тетрахлорид титана до металла.

В табл. 4.1 [18] представлены основные характеристики различных вариантов восстановления тетрахлорида титана при $T = 1073$ К. Здесь ΔG , ΔH – расчетные изменения в ходе вышеприведенной реакции свободной энергии Гиббса и энтальпии соответственно; W – количество электроэнергии, на практике затрачиваемой на возврат металла-восстановителя в цикл.

Таблица 4.1

Термодинамические функции металлотермического и субхлоридного восстановления $TiCl_4$ и прямые удельные затраты электроэнергии W на возврат восстановителя в процесс

Вариант восстановления	ΔG , кДж/моль Ti	ΔH , кДж/моль Ti	W , кВтч/кг Ti
$TiCl_4$ (газ) + 4Na (ж) = Ti (тв) + 4NaCl (ж)	–614,5	–745,1	20,2
$TiCl_4$ (газ) + 2Mg (ж) = Ti (тв) + 2MgCl ₂ (ж)	–314,0	–424,5	15,2
$TiCl_4$ (газ) + $\frac{4}{3}$ Al (ж) = Ti (тв) + $\frac{4}{3}$ AlCl ₃ (газ)	–67,4	–39,8	7,5
$TiCl_4$ (газ) + 2AlCl (газ) = Ti (тв) + 2AlCl ₃ (газ)	–138,1	–302,4	7,5

Первые два варианта восстановления уже давно получили практическую реализацию, вторые два рассчитаны и предварительно опробованы в лабораторном эксперименте. Последний, субхлоридный (газофазный) вариант представляет наибольший интерес, поскольку в нем отсутствуют внутридиффузионные ограничения на взаимодействие реагентов, характерные для гетерофазных процессов по первым трем вариантам. В результате удельная производительность реактора субхлоридного восстановления может значительно превысить производительность реакторов, используемых сейчас в магниетермии.

Восстанавливать $TiCl_4$ целесообразно в потоке газа, исключив его контакт со стенками реактора введением защитного пристеночного слоя инертного газа, и получать титан и его сплавы сразу в виде порошка или напылением на подложку. Избыточное тепло реакции восстановления можно сбрасывать газодинамическим расширением реакционной смеси, сохраняя тем самым ее температуру на требуемом уровне. Отпадает необходимость в принудительном охлаждении реактора и в ограниченной, как в магниетермии, подаче тетрахлорида титана в реактор для предотвращения его перегрева.

Самой близкой к субхлоридной технологии среди известных способов восстановления титана следует считать газофазную (паровую) натриетермию.

Ее принципиальные отличия от субхлоридного восстановления.

1. При горении натрия в парах TiCl_4 , начиная с определенного радиуса конденсирующейся титановой частицы, на ее поверхности осаждается пленка NaCl и рост металлического ядра частицы прекращается. Как и в Кролл-процессе, необходимость очистки полученного порошка от хлорида натрия и связанное с этим загрязнение титана в парофазной натриетермии остается. В субхлоридном способе продуктом реакции восстановления является AlCl_3 ($T_{\text{возгонки}}=453$ К). При оптимальной температуре процесса 1000 К конденсация этой соли исключена и росту титановой частицы ничто не препятствует, а выделение металла из паров хлорида алюминия можно производить на пылевых фильтрах.

2. Пары Na и TiCl_4 взаимодействуют в гиперголовном режиме, т. е. на контактной поверхности этих двух газовых потоков. Это делает процесс пространственно неоднородным и снижает удельную производительность реактора. Наоборот, субхлорид алюминия и хлориды титана взаимодействуют с осаждением металла только в определенном температурном диапазоне, что позволяет предварительно смешивать их и затем уже однородную смесь доводить до оптимальной температуры для инициирования реакции полного восстановления.

3. В отличие от магния и натрия, чистый алюминий и его субхлорид могут быть получены без электролиза, что также снижает эксплуатационные расходы и загрязнение металла.

4. Образующийся AlCl_3 при температуре процесса существует в газовой, а не в конденсированной фазе, как хлорид магния ($T_{\text{кип}} = 1640$ К), и может быть легко отделен от металла.

Недостаток субхлоридного восстановления титана по сравнению с магниев- и натриетермией – в меньшей величине снижения свободной энергии в ходе реакции (см. табл. 4.1). Как результат, оптимальный температурный диапазон восстановления оказывается сравнительно небольшим. Нижняя граница этого диапазона при атмосферном давлении определяется температурой начала разложения $\text{TiCl}_2 \sim 1000$ К в присутствии восстановителя. Верхняя граница температурного диапазона – желаемой степенью восстановления титана, которая падает с ростом температуры.

Другой недостаток субхлоридного восстановления TiCl_4 в трудности получения титана без примеси алюминия. Это связано с хорошей растворимостью алюминия в твердом титане. Для распространенных на практике сплавов Ti-6Al-4V этот недостаток становится положительным моментом.

Задача решается введением в реактор избыточного количества паров TiCl_4 либо переходом в температурный режим, где выделение алюминия в свободном виде или в составе алюминида термодинамически запрещено (рис. 4.1).

Представляется перспективным следующий вариант газофазного процесса

восстановления TiCl_4 , в котором можно добиться хорошей однородности реагирующей смеси и наибольшей скорости реакций. Хлорид алюминия при температуре 1370–1520 К продувается над расплавленным алюминием с образованием субхлоридов алюминия. Далее к ним добавляются пары тетрахлорида титана в требуемой пропорции. Термодинамический расчет равновесного состава продуктов взаимодействия указанной смеси показывает образование металлического титана и TiCl_3 (рис. 4.1). Охлаждение этой смеси до температуры 1000–1100 К снижает концентрацию TiCl_3 и увеличивает выход Ti . В потоке реакционных газов восстановление титана до металла сопровождается его выпадением в конденсированную фазу. В этом же температурном диапазоне происходит разложение избыточного субхлорида алюминия. Он диспропорционирует на металлический алюминий и AlCl_3 . При недостаточном количестве субхлорида алюминия продукты восстановления обогащаются низшими хлоридами титана, которые могут быть затем удалены вакуумной сепарацией, отдувкой инертным газом или выщелачиванием.

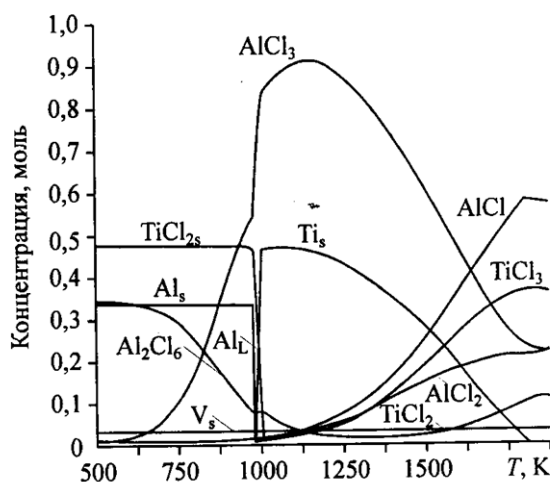


Рис. 4.1. Мольные концентрации продуктов взаимодействия исходной смеси, мол.: 0,468 TiCl_4 + 1,05 AlCl + 0,02 VCl_4 при различной температуре и давлении 0,1 МПа

Индексы s, L относятся к твердой и жидкой фазам соответственно, компоненты без индексов – к газовой фазе.

На рис. 4.2 представлена одна из возможных схем описанного выше процесса субхлоридного восстановления паров TiCl_4 в газовом потоке. Предварительно нагретые тетрахлорид титана и субхлориды алюминия в потоке инертного газа поступают в камеру смешения, где формируется реакционная смесь. В реакционной зоне температура снижается до оптимальной и инициируется восстановительная реакция введением металлических зародышей. Поток расширяется для поддержания заданного температурного режима при непрерывном выделении энергии в реакции восстановления. В закалочном устройстве продукты реакции охлаждаются. Далее смесь

порошков металла и десублимированных хлоридов алюминия и титана поступает на дистилляцию.

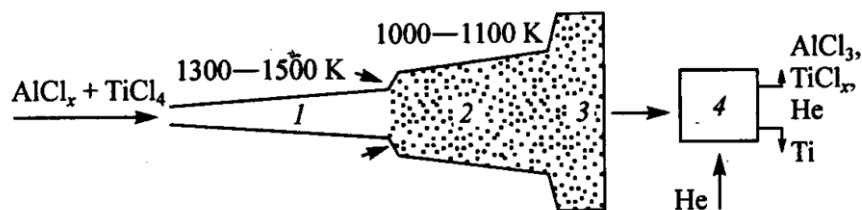


Рис. 4.2. Вариант алуминотермического восстановления TiCl_4 в потоке субхлоридов алюминия: 1 – камера смешения; 2 – реакция зона (стрелками показан ввод зародышей); 3 – закалка; 4 – дистилляция

Субхлоридный способ восстановления TiCl_4 опробован в лабораторной установке (рис. 4.3), схематично подобной той, на которой изучался механизм образования субхлоридов алюминия и его свойства. Инертный газ (гелий, аргон) после осушки и очистки от кислорода обеспечивал защитную среду и перенос реагентов по реактору, изготовленному из алундовой трубки диаметром 13 мм, покрытой изнутри пленкой чистого Al_2O_3 . В реактор помещались нагреваемая ампула с хлоридом алюминия и лодочка с металлическим алюминием. В этой зоне реактора поддерживалась температура 1370–1520 К. Для улучшения контакта хлорида алюминия с металлическим алюминием, а также для более эффективного смешения реагирующих газов использовались насадки, также защищенные от воздействия субхлорида пленкой оксида алюминия. Образующаяся смесь хлорида и субхлоридов алюминия поступала на смешение с парами тетрахлорида титана, подаваемыми им навстречу через трубку. Далее смесь реагентов, обтекая насадку в высокотемпературной зоне I, двигалась в низкотемпературную область II. На трубке и насадках образовывался металлический налет с изменяющимся по потоку составом: содержание алюминия росло, а титана – падало по мере снижения температуры потока. Рентгенофазовый анализ показал присутствие в усредненной пробе $\beta\text{-Ti}$, TiAl_3 и Al [15].

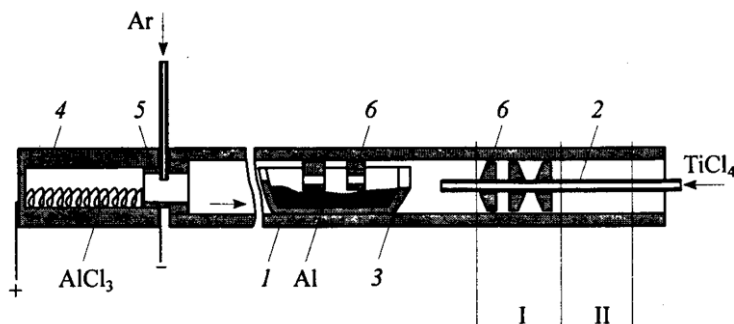


Рис. 4.3. Схема реактора газовой фазы восстановления TiCl_4 : 1 – реактор; 2 – трубка для подвода тетрахлорида титана; 3 – лодочка с алюминием; 4 – ампула с хлоридом алюминия; 5 – уплотнение; 6 – насадка

Анализ полученных результатов, в частности, значений пороговой температуры, с которой, согласно термодинамическим расчетам, начинается полное восстановление хлоридов титана алюминием или его субхлоридами, показывает, что эта температура – нижний предел диапазона нестабильного существования конденсированного TiCl_2 . Дихлорид титана диспропорционирует на металлический титан и высшие хлориды титана TiCl_3 и TiCl_4 (рис. 4.4). В присутствии алюминия или его субхлорида высшие хлориды титана восстанавливаются до TiCl_2 и далее, через реакцию диспропорционирования, до металла.

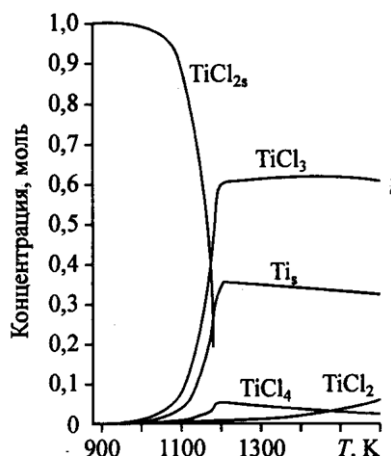


Рис. 4.4. Равновесный мольный состав продуктов реакций в исходной смеси $\text{TiCl}_2 + \text{Ag}$. $P = 0,1$ МПа.

Для эффективного восстановления титана из TiCl_4 необходимо определенное отношение $\text{AlCl}/0,5\text{TiCl}_4$. При малом содержании в газовой смеси субхлорида алюминия металлический титан не образуется, при большом содержании субхлорида в осаждаемом металле в основном диагностируется алюминий. Термодинамика запрещает образование свободного алюминия и TiAl_3 при $\varphi < 1$.

Для $\varphi > 1$ возможно появление в конденсированных продуктах алюминия и алюминидов титана в результате диспропорционирования сверхстехиометрического AlCl .

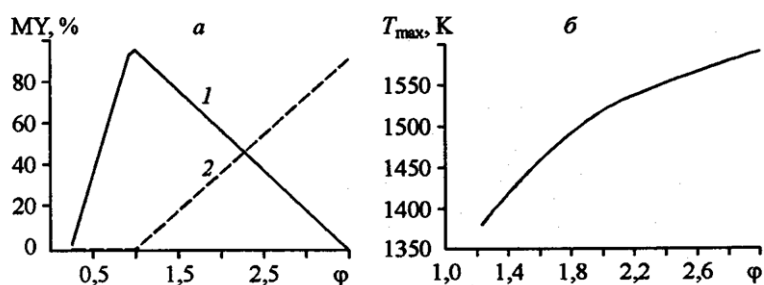


Рис. 4.5. Зависимость от параметра φ выхода (MY) титана (чистого и в составе алюминида 2) (а) и температура второго пика титана (б).

Значения выхода титана M_Y в составе чистого металла и алюминида в зависимости от параметра φ для 1060 К представлены на рис. 4.5а. Значение $\varphi = 0,25$ оказывается критическим. При использовании алюминидов титана $\varphi < 0,25$ восстановление титана невозможно. Это обусловлено тем, что содержание $AlCl_3$ в реакционной смеси недостаточно, чтобы восстановить $TiCl_4$ до $TiCl_2$ -. Следовательно, не выполняются условия: титан выпадает в твердую фазу в результате диспропорционирования $TiCl_2$ диспропорционирование $TiCl_3$ ведет к появлению в смеси преимущественно хлоридов. При $0,25 < \varphi < 1$ выход титана растет линейно с φ , что связано с линейным увеличением количества восстановителя для $TiCl_4$. Именно в таком режиме в работе было выполнено напыление на танталовую подложку титана из смеси паров хлоридов и субхлоридов титана и алюминия (рис. 4.6). В составе осаждаемого на подложке β -Ti присутствие его алюминидов в заметных для рентгеноструктурного анализа количествах не зарегистрировано.

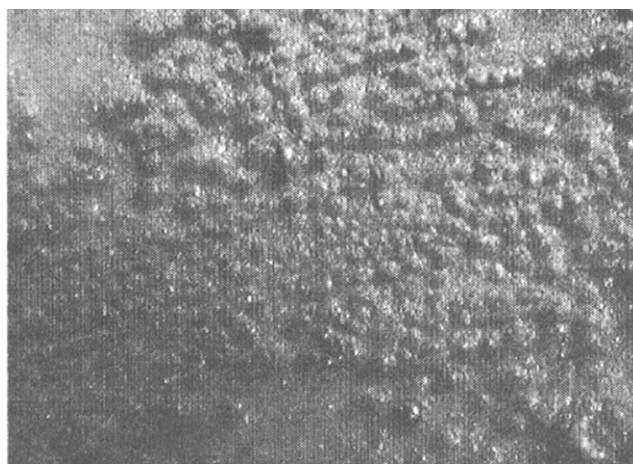


Рис. 4.6. Фотография титановой пленки, осажденной субхлоридным методом из паров $TiCl_4$ на танталовую подложку [15]

При $j > 1$ выход титана в диапазоне 1000–1100 К линейно падает, а выход титана в составе $TiAl_3$ растет и достигает максимума при $\varphi = 3$. При больших значениях φ металлический титан в оптимальном температурном диапазоне (1000–1100 К) не наблюдается. Его образование идет при значительно больших температурах (1600 К).

В отличие от магниетермии, субхлоридное восстановление титана требует более строгого соблюдения режима как по температуре, так и по количеству вводимого в систему восстановителя. Это требование, усложняющее технологию, окупается выигрышем по энергозатратам и скорости процесса и дает возможность контролируемым способом получать более сложные по составу сплавы.

4.3. СУБХЛОРИДЫ АЛЮМИНИЯ

В промышленности субхлорид алюминия используется только для получения особо чистого алюминия. Экспериментально определенная скорость процесса возгонки алюминия через субхлорид свидетельствует о большой интенсивности этого процесса.

Экспериментально показано, что газы O_2 , N_2 , CO и CO_2 энергично взаимодействуют с парами моногалогенидов. Не взаимодействуют с ними инертные газы и водород. Была испытана стойкость различных материалов в парах $AlCl$. Из оксидов стойким оказался чистый Al_2O_3 , спеченный при высоких температурах; из карбидов – TiC и SiC до температур 1200 – $1300^\circ C$, уголь, графит до температур 950 – $1000^\circ C$ (при более высоких температурах наблюдается образование Al_4C_3); из металлов – молибден, вольфрам до температуры $1300^\circ C$. Остальные металлы эффективно взаимодействуют с субхлоридом.

В качестве приложений $AlCl$ известны металлизация алюминием поверхностей, получение карбида алюминия и очистка алюминия.

Доказана возможность получать алюминий чистотой $99,9999\%$ для синтеза особо чистых субхлоридов алюминия, которые идут на восстановление хлоридов титана и кремния. Высокая чистота этих соединений придает им особые потребительские качества.

Эксперименты с субхлоридом алюминия проводились в реакторе, изображенном на рис. 4.6. Реактор состоял из трубки 1 из спеченного глинозема, в которую помещалась лодочка 2. На лодочку ставились перегородки, создающие лабиринтный проход для газов 3 и загружался чистый алюминий (99,97 % Al) 4. Обратная диффузия устранялась вставкой 5. Хлорид алюминия 6 испарялся из емкости 7, в которую были загружены алюминиевые стружки 8 для улавливания примесей. Передвигалась емкость с помощью проволоки 9. Продукты конденсации Al и $AlCl_3$ располагались в двух зонах. Пробка 10 от перегрева была защищена экранами 11. Температура паров измерялась платиново-платинородиевой термопарой 12 в корундовом чехле. Водород поступал в аппарат после очистки и сушки. В зоне I температура составляла 300 – $400^\circ C$, II – 950 – $1200^\circ C$, III – 150 – $800^\circ C$.

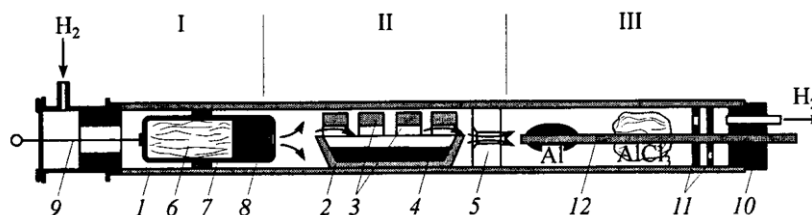


Рис. 4.6. Схема реактора для измерения термодинамических характеристик системы $Al-AlCl-AlCl_3$

По потере веса алюминия в лодочке вычислялись количество образовавшегося AlCl и его парциальное давление. Парциальное давление паров AlCl_3 рассчитывали из разности количества паров, вступивших в реакцию, и общего количества паров AlCl_3 , пропущенного в опыте.

4.4. ТЕРМОДИНАМИКА СУБХЛОРИДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Для восстановления кремния и других элементов особо высокой чистоты из их летучих хлоридов целесообразно использовать субхлорид алюминия, восстановленный из AlCl_3 алюминием, полученным субхлоридной очисткой. Для титана столь высокая чистота, возможно, не требуется, и субхлорид может быть получен по реакции из электролизного алюминия при его взаимодействии с обратным AlCl_3 . Для этого, по аналогии с Кролл-процессом, субхлоридное восстановление титана должно быть сопряжено с алюминиевым производством.

Существует способ получения чистого алюминия и его субхлорида восстановлением хлорида алюминия до субхлорида в водородной плазме с последующей закалкой продуктов в значительно смягченном температурном режиме. При закалке смесь солей AlCl выделяется в твердом виде в виде бурого порошка. Их можно отделить от неконденсируемых газов: плазмообразующего газа H_2 и HCl – сопродукта реакции восстановления.

Выделенные субхлориды алюминия в отдельном реакторе диспропорционируют с высвобождением металла. По расчету энергозатрат (рис. 4.7) видно, что даже без учета конвективного, кондукционного и радиационного теплообмена с охлаждаемыми стенками реактора полная диссоциация требует высоких затрат электрической энергии: 20 кВт·ч/кг Al в аргонной и 26 кВт·ч/кг Al в водородной плазме.

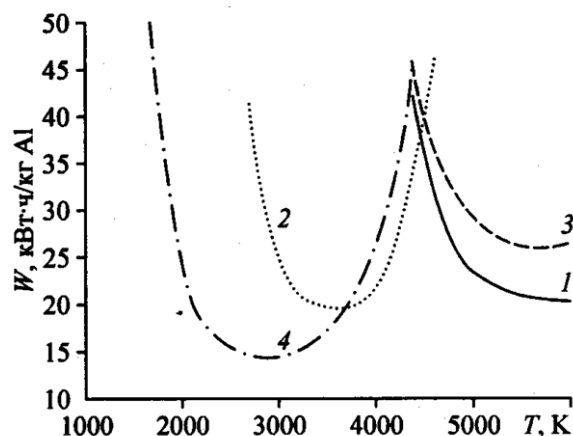


Рис. 4.7. Энергозатраты на экстракцию алюминия путем полной термической диссоциации хлорида алюминия (1, 3) и через субхлориды (2, 4):
1, 2 – аргон, 3, 4 – водород. $P = 0,1$ МПа, $T_0 = 500$ К.

Более технологичным представляется процесс восстановительной диссоциации хлорида алюминия в водородной плазме при умеренной для электродугowych плазмотронов промышленного типа температуре (<3500 К), когда водород проявляет восстановительные свойства и связывает в виде хлорида водорода часть хлора, вводимого в реактор с хлоридом алюминия.

На рис. 4.8 показана доля алюминия в субхлоридах в водородной и аргоновой плазме.

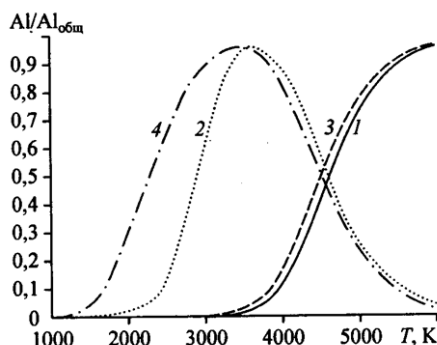
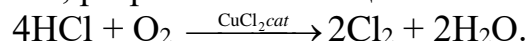


Рис. 4.8. Доля алюминия в газовой фазе в атомарном виде (1, 3) и в виде субхлоридов (2, 4). 1, 2 – аргон, 3, 4 – водород. $P = 0,1$ МПа, $T_0 = 500$ К.

В аргоновой плазме при идеальной закалке и без учета теплотерь при высоких температурах переход от полной диссоциации хлорида алюминия к диссоциации до субхлоридов теоретически не дает выигрыша в энергозатратах, но позволяет осуществлять экстракцию алюминия в более мягком температурном режиме. В водородной плазме при восстановлении $AlCl_3$ до субхлоридов расчетные затраты электроэнергии заметно снижаются, поскольку водород связывает часть хлора в виде HCl . Минимум затрат на выделение алюминия достигается при неполном разложении хлорида алюминия.

Водород можно получать без прямых затрат электрической энергии конверсией природного газа или из продуктов газификации твердого органического топлива. Его затраты на восстановление алюминия составляют - $1250 \text{ м}^3/\text{т Al}$ ($-0,11 \text{ т/т Al}$). Для получения такого количества водорода требуется в три раза меньшее по объему количество природного газа при его каталитической конверсии водяным паром, или в два раза – при кислородной конверсии. Регенерировать хлор из HCl можно также без затрат электрической энергии каталитическим окислением HCl кислородом воздуха в дикон-процессе, разработанном еще в XIX веке:



В установках для субхлоридной очистки алюминия транспортировка хлоридов алюминия осуществляется при температуре $1250\text{--}1500$ К. Высокую стойкость при этом обнаруживают корунд, карбиды кремния и титана. При более высоких температурах, вплоть до $1800\text{--}1900$ К, стоек только корунд

(сапфир). Принципиально возможен, следовательно, предварительный нагрев AlCl_3 до этой температуры продуктами сгорания органического топлива в кислороде в теплообменнике или рекуператоре тепла. В этом случае потребление электроэнергии сокращается до 10 кВт·ч/кг Al и менее (рис. 4.9).

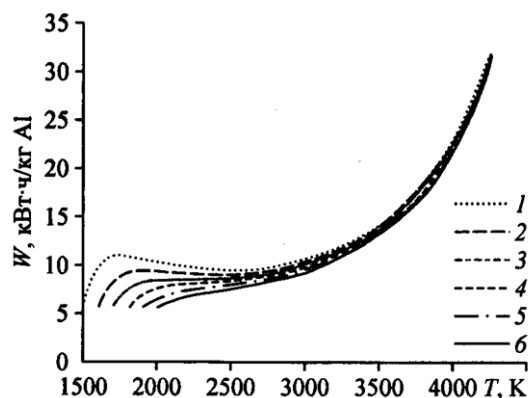


Рис. 4.9. Энергозатраты W на восстановление алюминия через субхлориды в водородной плазме при различных начальных температурах T_0 подаваемого в плазму AlCl_3 , К: 1500 (1), 1600 (2), 1700 (3), 1800 (4), 1900 (5), 2000 (6). $P = 0,1$ МПа.

Вместо водорода для восстановления AlCl_3 также можно использовать природный газ. Как показали расчеты (рис. 4.10), в диапазоне 3000–3500 К к продуктам водородного восстановления в этом случае добавляются ацетилен, связывающий 96 % всего углерода в смеси, и в малых концентрациях C_2HCl вместе с карбидом алюминия и радикалами CH , CH_2 , CCl , ..., связывающими остальной углерод. Естественнo предположить, что при закалке эти дополнительные продукты в присутствии хлорида алюминия будут образовывать сложные, в том числе конденсированные при нормальных условиях, органические и хлорорганические соединения из-за присутствия катализаторов органического синтеза – AlCl_3 и AlCl . Выделение из них субхлоридов алюминия может вызвать затруднения, а само их присутствие в продуктах крупнотоннажного металлургического производства – осложнения экологического плана.

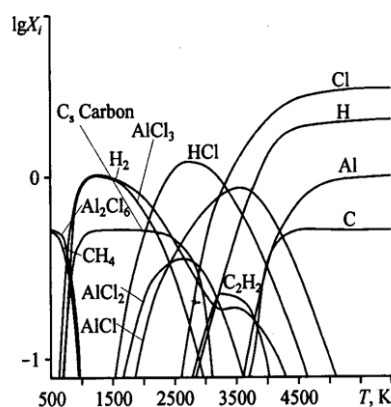
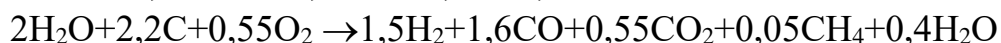
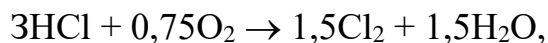
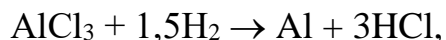
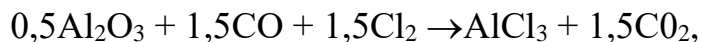


Рис. 4.10. Равновесный состав продуктов взаимодействия исходной смеси $\text{AlCl}_3 + 0,5\text{CH}_4$. X_i – мольная концентрация i -го компонента смеси. $P = 0,1$ МПа.

Равновесная термодинамика разрешает экстрагирование алюминия из его соли в газовой фазе через субхлориды с приемлемыми затратами электроэнергии. При этом открывается возможность в замкнутом по хлору технологическом цикле использовать малоприспособное для традиционной металлургии алюминия сырье (низкокачественные бокситы, каолиновые глины, энергетические золы, минералы группы силлиманита и пр.), минуя синтез глинозема. Для этого руда или концентрат подвергаются восстановительному хлорированию для отгонки из нее хлорида алюминия.

Высокая удельная мощность газофазного реактора субхлоридной экстракции может сократить капитальные и эксплуатационные затраты. При использовании водорода в качестве восстановителей все экологические проблемы остаются на стадии хлорирования окисленных алюминиевых руд, где в атмосферу сбрасывается CO_2 , а риски синтеза экотоксикантов снижаются применением очищенного CO в качестве восстановителя вместо традиционного кокса.

В свою очередь, CO является попутным газом при получении водорода конверсией углеводородов. Представляет интерес рассмотреть полный цикл экстракции алюминия: руда (оксид алюминия) – хлорид алюминия – алюминий – возврат хлора в процесс с попутным получением воды – возврат воды в процесс с получением синтез-газа. Этот цикл иллюстрируется системой уравнений:



Первое уравнение описывает хлоридовозгонку оксида алюминия, второе – восстановление алюминия в водородной плазме из хлорида алюминия в результате его многоциклового оборота, третье – дикон-процесс, четвертое – парокислородную равновесную конверсию угля при 1000 К (расчет). Из системы уравнений видно, что для полного цикла требуется эквимолярное количество водорода и оксида углерода, для чего достаточно использовать твердое органическое топливо вместо природного газа и последующее разделение синтез-газа на компоненты. Уравнения позволили составить укрупненный материальный баланс полного цикла.

На получение 1 т алюминия при отсутствии материальных потерь необходимо ввести в технологический цикл, т: Al_2O_3 в руде – 1,89, O_2 – 1,54, C – 0,98, H_2O – 0,07. В атмосферу будет сбрасываться 3,34 т CO_2 , на утилизацию 30 кг метана. Исключить из цикла технический кислород можно газификацией вместо кокса природного растительного сырья, в котором содержание кислорода и водорода обеспечивает эквимолярный по составу синтез-газ.

По числу расходуемых реагентов, количеству твердых отходов и жидких стоков, удельной производительности, объему и токсичности неконтролируемых газовых выбросов хлоридовозгонка алюминийсодержащего сырья и последующая субхлоридная экстракция алюминия из его хлорида представляются перспективнее традиционного цикла получения глинозема и электролитической экстракции из него алюминия в криолит-глиноземных расплавах.

Изложенные выше технологические решения в полной мере применимы для субхлоридной металлургии титана. Алюминий перемещается в процессе восстановления тетрахлорида титана по так называемому малому технологическому циклу: на восстановление он поступает в виде субхлорида, забирая от титана хлор, превращается в хлорид, далее поступает на восстановление в водородной плазме, где снова превращается в субхлорид. На восстановление 1 моля титана требуется $4/3$ моля металлического алюминия. Это соответствует расходу 0,75 кг Al на 1 кг Ti. Расходы на металл-восстановитель, которые в магниотермии составляют 1,9 долл./кг Ti (см. главу 3), в субхлоридной алюминотермии могут быть снижены в 4 раза для электролизного восстановления $AlCl_3$ или более (из-за сокращения эксплуатационных расходов) – для плазменно-водородного. В последнем случае титановое производство не будет сопряжено с электролизной регенерацией восстановителя, что также выгодно отличает субхлоридную металлургию титана от процесса Кролла.

ГЛАВА 5. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ

5.1. УНИВЕРСАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ЭКСТРАКЦИИ ТИТАНА ИЗ ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Один из серьезных недостатков современной промышленной технологии титана – ее многостадийность и технологическая сложность.

Достигнуть конечной цели современной металлургии титана – кардинально снизить его стоимость невозможно без сокращения числа названных технологических переделов и их максимального упрощения. Именно по такому пути идут разработчики альтернативных технологий, описанных в третьей главе. Ниже будет приведена схема, предложенная Институтом химии и химической технологии СО РАН, которая в совокупности с субхлоридным восстановлением $TiCl_4$ позволяет достаточно близко подойти к достижению поставленной цели. Из основных технологических переделов традиционного титанового производства в схеме сохраняется только стадия восстановительного хлорирования искусственного рутила вместо шлака с получением жидкого тетрахлорида титана и его последующей дистилляционной очисткой.

Традиционная технология переработки ильменитового концентрата (ИК) на титан и титаномагнетитового концентрата (ТМК) на ванадий предусматривает на первом этапе восстановительную плавку, чтобы вывести основное количество железа из ИК, железа и ванадия из ТМК в чугун. Для ИК и ТМК с высоким содержанием титана эту плавку необходимо вести в электродуговых печах при температуре $-1700^{\circ}C$ из-за высокой вязкости титановых шлаков. По этой причине ТМК с высоким содержанием TiO_2 , как правило, не перерабатывают, а с низким содержанием подвергают восстановительной плавке на ванадиевый чугун в доменных печах. Титан и алюминий при этом переходят в доменные шлаки.

В табл. 5.1 представлен химический состав ИК и титанового шлака, полученного из него бесфлюсовой электродуговой восстановительной плавкой.

Наряду с восстановлением оксидов железа происходит восстановление диоксида титана до низших оксидов. На основе решеток низших оксидов титана образуются твердые растворы титанатов железа, находящихся в окружении силикатного стекла. Наличие твердых растворов обуславливает большое количество остаточного железа в шлаке снижение в нем содержания диоксида титана.

Наличие стеклофазы, характерное практически для всех шлаков, выплавляемых при высоких температурах, снижает извлечение титана в $TiCl_4$ при последующем восстановительном хлорировании. Затраты электрической энергии на выплавку шлаков составляют 2,1 кВт·ч/кг, а полный КПД удотермической печи – 34–37,5 % .

Таблица 5.1

Состав ИК и полученного из него шлака, масс. %

Продукт	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃
Концентрат	62,09	29,43	–	2,04	0,22	3,26	1,05	1,57
Шлак	87,50	–	3,18	2,79	0,29	5,11	1,60	1,68

Возникают проблемы стойкости футеровки плавильного пространства печи, контактирующей с химически активным титановым шлаком при 1700°C.

С целью исключения образования твердых растворов титанатов железа и стеклофазы, сокращения энергетических и эксплуатационных затрат предложено исключить стадию восстановительного переплава титановых концентратов для синтеза TiCl₄. Вместо этого выделение железа и ванадия из ильменитового или титаномагнетитового концентрата следует проводить их селективной хлоридовозгонкой.

Из расчетных равновесных концентраций продуктов селективной хлоридовозгонки ИК потоке хлора (рис. 5.1) следует, что полное извлечение железа из ИК в газовую фазу в виде смеси FeCl₃ + Fe₂Cl₆ + FeCl₂ достигается при $T > 1060$ К. С повышением температуры в продуктах возгонки растет доля дихлорида железа, а при $T > 1200$ К начинается хлорирование диоксида титана. Эти закономерности относятся и к ТМК.

Теоретически содержащийся в ИК ванадий полностью переходит в газовую фазу в виде VOCl₃ уже при $T > 660$ К. Эксперимент, однако, это не подтверждает. Несоответствие расчета и эксперимента связано с внутридиффузионными ограничениями на проникновение хлора в глубь минерала. Ванадий встроен в кристаллическую решетку замещением в ней железа и поэтому может отгоняться только с железом.

Алюминий начинает хлорироваться в токе хлора без восстановителя только при $T > 1400$ К.

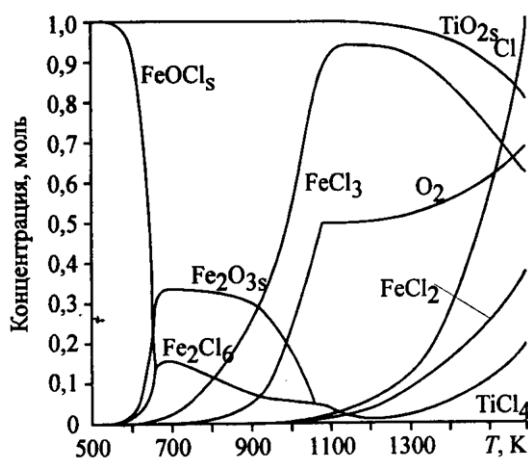


Рис. 5.1. Расчетные молярные концентрации продуктов реакции компонентов исходной смеси $\text{FeTiO}_{3s} + 10\text{Cl}_2 + \text{Ar}$, $P=0,1$ МПа. Компоненты s – твердые, остальные – газ

Для проверки расчетов был проведен эксперимент в трубчатой печи с контролируемой температурой и газовым потоком. Регистрировалась зависимость уменьшения массы навески концентрата от температуры и времени хлорирования при неизменном потоке хлорсодержащего газа (65 % Cl_2 , 35 % He , $Q = 1,5 \text{ см}^3/\text{с}$, навеска концентрата – 0,5 г, крупность – 140 мкм).

Установлено, что при температуре ниже 873 К ИК и ТМК практически не хлорируются. На рис. 5.2 представлена экспериментальная кинетика хлоридовозгонки для этих двух концентратов. (Здесь и далее по оси ординат отложен параметр E – количество отогнанного металла по отношению к исходному значению.) После хлорирования свыше 30 мин при температуре 1373 К масса остатка составила для ИК – 67,4 %, для ТМК – 13,5 % от исходного количества. Наблюдается почти полная возгонка в газовую фазу железа (98,6 %) из ИК, железа (99,4 %) и ванадия из ТМК. Ванадий выделяется в виде оксотрихлорида, из которого относительно просто могут быть получены товарный хлорид, оксид или феррованадий. Частично хлорируется титан. В газовую фазу практически полностью уходят хром, марганец, сера. Из отходящих газов хлориды марганца и хрома можно выделить фракционной конденсацией.

Полученный продукт превосходит по содержанию титана и примесей титановые шлаки и близок к искусственному рутилу, который на практике получают из ИК многостадийной совместной пиро- и гидрометаллургической переработкой. По белизне он незначительно уступает пигментному диоксиду титана из-за присутствия хромофорной примеси железа.

Остаток хлорирования ТМК характеризуется высоким содержанием SiO_2 и может быть подвергнут селективной хлоридовозгонке оксидов титана и алюминия в присутствии восстановителя.

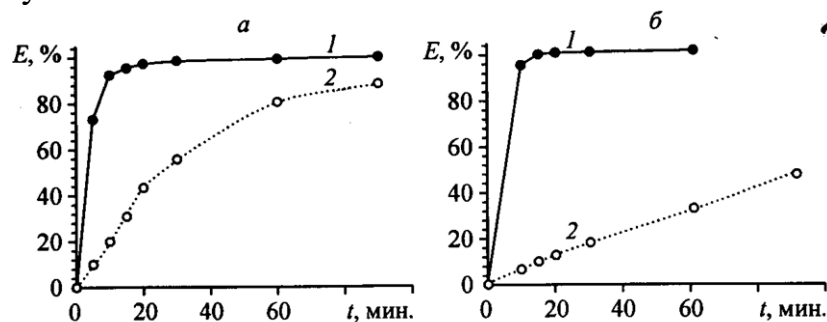


Рис. 5.2. Кинетика хлоридовозгонки ($E, \%$) железа для ИК (а), железа и ванадия для ТМК (б) от температуры (1 – $T = 1373 \text{ K}$, 2 – $T = 1073 \text{ K}$) и времени хлорирования

На рис. 5.3, 5.4 показана кинетика отгонки железа и титана из ИК по данным элементного анализа. Видно, что на начальной стадии скорость отгонки титана в 36 раз меньше скорости отгонки железа. После ухода основной части железа скорость убыли массы оставшейся навески падает в 200 раз по отношению к начальной скорости. Это связано с каталитическим

влиянием железа на хлорирование диоксида титана в составе ильменита на первом этапе возгонки. Различие в скорости хлорирования железа и титана свидетельствует о хорошей селективности извлечения железа из ИК-концентрата с безотходным получением двух товарных продуктов: искусственного рутила, пригодного для использования в составе шихты для обмазки электродов, и товарных оксида или хлорида железа.

Предлагаемый способ обеспечивает получение искусственного рутила из ИК, минуя стадию выплавки титановых шлаков и переплавки чугуна, а также практически полное покомпонентное извлечение ванадия, титана, алюминия и железа из ТМК без высокотемпературных ($>1100^{\circ}\text{C}$) и гидрометаллургических переделов.

Основное преимущество предложенной схемы переработки ИК в искусственный рутил заключается в том, что он не требует применения рудотермических печей с большими удельными затратами энергии, низким КПД и высоким содержанием примесей железа ванадия, хрома, марганца, железа, кальция, магния в шлаке, что упрощает и удешевляет очистку TiCl_4 .

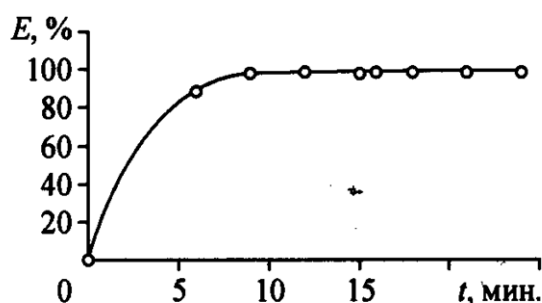


Рис. 5.3. Кинетика ($E, \%$, по данным элементного анализа) хлоридовозгонки железа для ИК. $dE/dt = 25,603$ при $t = 0$, $T = 1373 \text{ K}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$

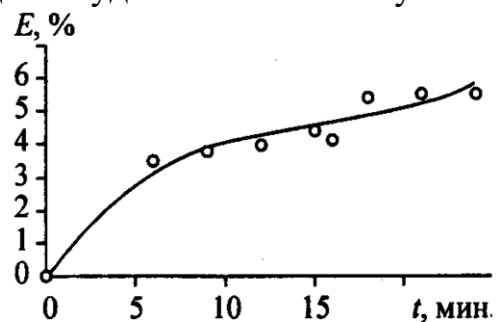


Рис. 5.4. Кинетика ($E, \%$, по данным элементного анализа) хлоридовозгонки титана для ИК. $dE/dt = 0,7164$ при $t = 0$, $dE/dt = 0,1149$ при $t = 15 \text{ мин.}$, $T = 1373 \text{ K}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$

Восстановительное хлорирование рутила можно вести в том же аппарате и при той же температуре. Для этого процесс переводится в периодический режим и изменяется состав подаваемого в хлоратор газа – дополнительно к хлору вводится монооксид углерода, синтезированный газификацией растительного или ископаемого органического топлива. Попутно образующийся водород используется на стадии регенерации металла-восстановителя.

Укрупненная технологическая схема непрерывного процесса представлена на рис. 5.5. ИК загружается в хлоратор, где производится его очистка от железа и некоторых примесей. Полученный искусственный рутил перегружается при той же температуре процесса во вторую секцию хлоратора,

куда подается хлорирующее – восстановительная смесь $\text{CO} + \text{Cl}_2$. Выходящие из первой секции летучие хлориды железа поступают на регенерацию хлора. При более низкой температуре окислительный потенциал кислорода выше, чем хлора, что приводит к образованию оксидов железа, которые отделяются в пылеуловительной системе. Хлор возвращается на стадию хлорирования.

Синтезированный TiCl_4 после очистки подается в реактор субхлоридного восстановления, а попутно образующийся в этом реакторе AlCl_3 – на восстановление в водородной плазме.

Преимущество предлагаемой схемы комплексной переработки ИК – в замкнутости схемы по основным реагентам – хлору и алюминию, в использовании только доступных и дешевых газообразных реагентов – кислорода (воздуха) и синтез-газа ($\text{H}_2 + \text{CO}$) и в исключении, кроме CO_2 и воды, крупнотоннажных твердых, жидких и газообразных сбросов в окружающую среду.

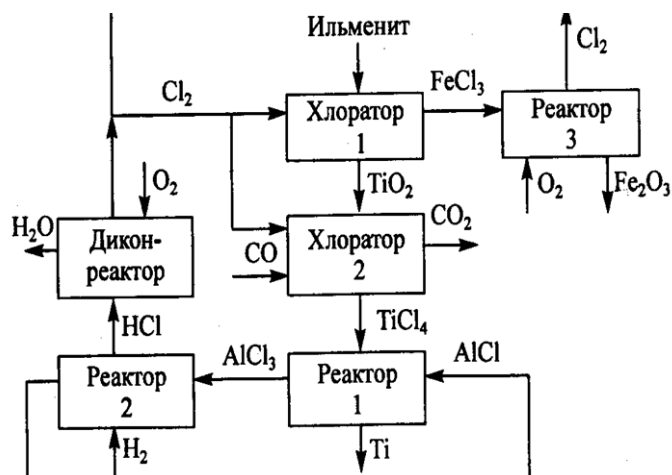


Рис. 5.5. Укрупненная блок-схема субхлоридной переработки ильменитовых концентратов

В идеальном случае отсутствия потерь при хлорнометаллургическом восстановлении оксидов таких активных к кислороду металлов, как алюминий или титан, по предложенной выше схеме требуется эквимоллярный состав синтез-газа: $[\text{H}_2]/[\text{CO}] = 1$. Интересно отметить, что этот газ можно получить газификацией природного растительного сырья (древесины) без введения кислорода или водяного пара, что делает технологическую схему максимально простой, но требует создания металлургических производств вблизи районов интенсивных лесозаготовок или деревообработки, отходы от которых сейчас просто сжигаются или гниют.

Реализация предложенной схемы в промышленном варианте, в дополнение к субхлоридному восстановлению TiCl_4 , позволит существенно снизить стоимость титана благодаря исключению стадии выплавки титановых шлаков, получению TiCl_4 из более чистого по примесям искусственного рутила и исключению стадии электрохимического восстановления металла-восстановителя.

5.2. ОСОБЕННОСТИ ХЛОРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

В титаномagnetитах, где сосредоточено более 80 % всего титана, оксидов железа на порядок больше, чем оксидов титана. В описанной в предыдущем разделе схеме субхлоридной переработки ильменита предлагается возврат в процесс уходящего с железом хлора осуществлять переводом FeCl_3 в Fe_2O_3 в потоке воздуха. Это наиболее короткий путь возврата хлора в технологический цикл, тем более что стоимость получаемого при этом высококачественного пигмента на основе железа довольно высока и сравнима со стоимостью диоксида титана пигментного качества. Более целесообразен попутный с титаном выпуск порошков железа или его сплавов.

Рассмотрим вариант получения ультрадисперсного порошка железа из его безводных хлоридов. На рис. 5.6 показаны мольные концентрации продуктов реакций хлоридов железа с водородом при его почти десятикратном избытке в исходной смеси. Видно, что 80 % железа, содержавшегося в хлориде, в диапазоне 960–1100 К восстанавливается до металла с образованием попутного HCl . По порядку величины расчетная скорость восстановления железа равна $86 \text{ т/}(\text{сут} \cdot \text{м}^3)$.

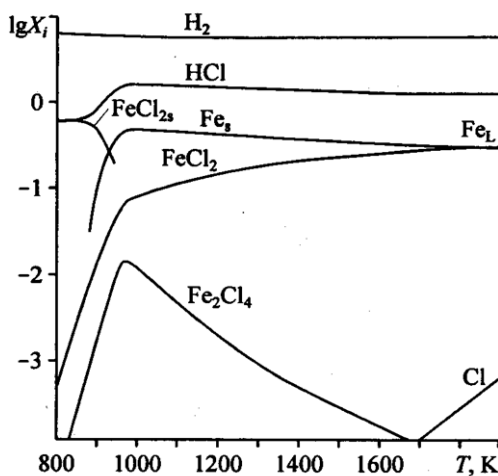


Рис. 5.6. Равновесный мольный состав X_i продуктов взаимодействия исходной смеси $0,5\text{FeCl}_3 + 5\text{H}_2$, $P = 0,1 \text{ МПа}$

Для сравнения – удельная производительность шахтных печей прямого получения губчатого железа из высокообогащенных (70–71,8 % $\text{Fe}_{\text{общ}}$) и очищенных от примесей серы и фосфора железорудных концентратов восстановлением продуктами конвертации природного газа составляет всего $5\text{--}9 \text{ т/}(\text{сут} \cdot \text{м}^3)$.

Очевидное преимущество газофазного процесса восстановления железа из его хлоридов – высокая удельная производительность процесса. Другое преимущество – исключение стадии дробления железной губки, поскольку

порошок можно получать непосредственно в газовом потоке и выводить из него магнитным полем. Вывод железа из потока реакционных газов осуществляется с использованием его ферромагнитных свойств, которые проявляются ниже точки Кюри 1043 К. Эта точка попадает в расчетный диапазон эффективного восстановления железа водородом. Вывод железа как продукта реакции сдвигает ее вправо. В результате восстановление должно идти с большим, чем в расчете, выходом. Остающаяся после удаления железа газовая смесь H_2 , HCl далее очищается от примеси FeCl_2 конденсацией хлоридов железа на охлаждаемой поверхности и поступает на разделение. Водород возвращается в цикл, HCl поступает на регенерацию хлора, например, в дикон-реактор.

Главное в предлагаемом процессе водородного восстановления хлорида железа – его универсальность по сырью и чистота получаемого порошка, не доступные для технологии прямого восстановления железа из рудных концентратов. Хлориды железа можно получить из любого железосодержащего сырья. Отделение FeCl_3 от других попутных хлоридов с удовлетворительной для черной металлургии чистотой также не представляет особых трудностей. Оптимальные температуры для хлорирования порошка оксидов железа в токе хлора без восстановителя 1000–1100°C и водородного восстановления хлоридов железа 700–750°C вполне приемлемы для использования кремнезема и упорных алюмосиликатов в качестве футеровки реакторов хлорирования и восстановления.

Реакция восстановления хлорида железа водородом – экзотермическая. Следовательно, для поддержания оптимальной температуры процесса следует использовать адиабатическое охлаждение потока или напыление железа на термостатированную подложку, как в случае субхлоридной алюминотермии титана.

Растворимость водорода в железе даже при температуре его плавления и нормальном давлении не превышает 0,125 %. С уменьшением температуры она снижается. Гидриды железа образуются только при высоких давлениях. Соответственно, водородное восстановление хлорида практически не влияет на физико-химические свойства получаемого железа и удачно вписывается в концепцию безотходной экстракции металлов из поликомпонентных окисленных руд, работающей по следующим циклам:

1. $\text{MeO}_x + x\text{Cl}_2 \rightarrow \text{MeCl}_{2x} + x/2\text{O}_2$,
 $\text{MeCl}_{2x} + x\text{H}_2 \rightarrow \text{Me} + 2x\text{HCl}$,
 $2x\text{HCl} + x/2\text{O}_2 \rightarrow x\text{H}_2\text{O} + x\text{Cl}_2$;
2. $\text{MeO}_x + x\text{CO} + x\text{Cl}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + \text{MeCl}_{2x}$,
 $\text{MeCl}_{2x} + x\text{H}_2 \rightarrow \text{Me} + 2x\text{HCl}$,
 $2x\text{HCl} + x/2\text{O}_2 \rightarrow x\text{H}_2\text{O} + x\text{Cl}_2$.

По первому циклу из ТМК извлекается железо, по второму – алюминий и титан с использованием субхлоридного метода восстановления.

Исходными расходуемыми реагентами для восстановления оксида металла служат только кислород воздуха (дикон-процесс) и компоненты синтез-газа, получаемого из природного газа ($[H_2]/[CO] = 2-3$) или растительного сырья ($[H_2]/[CO] = 1$).

В отходящих газах хлоратора в технологическом процессе, работающем по первому циклу, кроме хлора, хлорида железа и примесей летучих при данных условиях соединений с хлором Mg, Mn, Cr, V, S, Ti, Zn, ..., присутствует только кислород, если он не используется в дикон-реакторе. Следовательно, в идеальном случае из чистого железорудного концентрата ($xFe_2O_3 + yFeO$) по второму циклу можно восстанавливать железный порошок без примесей углерода и без выбросов в атмосферу CO_2 . Оксиды углерода образуются только на стадии получения водорода парокислородной конверсией органического топлива. Максимальное их количество – из растительного сырья или конверсией кокса ($[H_2]/[CO] = 1$), минимальное – паровой конверсией природного газа ($[H_2]/[CO] = 3$ (рис. 5.7б)). Избыточное количество CO можно использовать для восстановительного хлорирования.

Анализ системы уравнений показывает, что все входящие в нее реакции экзотермические и с большой константой равновесия, кроме реакции каталитического окисления хлористого водорода при $P = 0,1$ МПа (дикон-процесс) при используемых в промышленности температурах (720–730°C). Как видно по рис. 5.7а, при такой температуре и атмосферном давлении выход хлора составляет 67 % от максимального значения при 300°C. В промышленности эту проблему решают повышением давления. Представленное на рис. 5.7а соотношение мольных концентраций сдвигается в высокотемпературную область. При $P = 1$ МПа и той же температуре выход хлора достигает 78 %, а при $P = 10$ МПа – 86 %. Альтернативой повышению давления было бы использование другого катализатора, активного при низких температурах, или неравновесной плазмы.

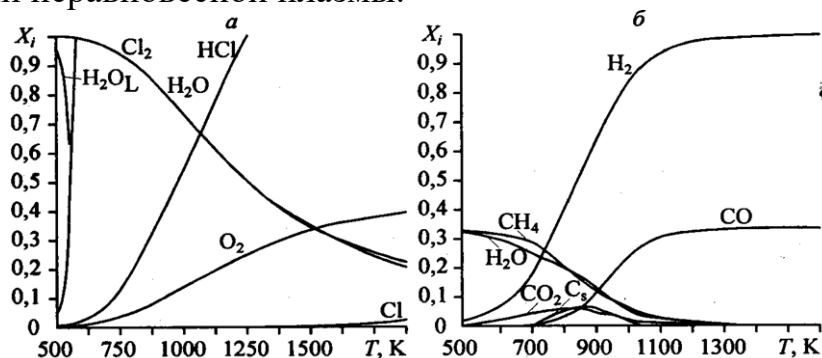
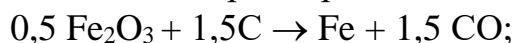


Рис. 5.7. Равновесный состав продуктов реакции исходной смеси

$2HCl + 0,5O_2$ (а) и $\frac{1}{3}CH_4 + \frac{1}{3}H_2O$ (б). $P = 0,1$ МПа, X_i – мольная концентрация i -го

компонента

В традиционной черной металлургии на 1 моль восстановленного из рудного концентрата трехвалентного железа образуется 1,5 моля CO_2 :



Первая реакция эндотермическая, и для ее поддержания необходимо либо вводить в систему тепло преобразованием электромагнитной энергии в рудотермических печах, либо, сжигать дополнительное количество углерода. В предлагаемом выше варианте на 1 моль восстановленного водородом Fe выбрасывается в атмосферу всего 1 моль CO_2 , или 786 кг CO_2 на 1 т Fe. Потребление природного газа составляет 200 м³ на 1 т Fe. Сокращение в 1,5 раза выбросов углекислого газа может дать дополнительный стимул развитию хлорной металлургии железа.

Предлагаемый способ получения металлического железа принципиально отличается от известного способа прямого восстановления железорудных концентратов конвертированным природным газом DIR (Direct Iron Reduction) по трем позициям:

1) он может экстрагировать железо из поликомпонентного сырья, в то время как DIR – только из высококачественного моноконцентрата оксида железа;

2) производительность DIR значительно ниже из-за внутридиффузионных ограничений на проникновение восстановителя в глубь рудного концентрата;

3) общее количество выбросов CO_2 на единицу продукции в DIR выше.

Подчеркнем, что природный газ – идеальное сырье для экологически чистого и безотходного получения синтез-газа в хлорной металлургии ильменитовых и титаномагнетитовых концентратов. Использование кокса в хлорвосстановительных реакциях, как в традиционной металлургии титана, удорожает процесс из-за его нехватки и необходимости очистки потоков CO_2 от хлорорганических высокотоксичных производных, образующихся при взаимодействии с хлором полициклических соединений в составе кокса.

В перспективе все крупные металлургические производства могут быть переведены на цикл восстановления железооксидных руд или цикл восстановления оксидов титана, алюминия и ряда других металлов.

5.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУБХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ В СЕЛЕКТИВНОЙ ХЛОРИДОВОЗГОНКЕ ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Субхлориды такого активного к кислороду металла как алюминий можно использовать в качестве газообразных восстановителей не только для хлоридов, как в субхлоридной металлургии титана, описанной в главе 4, но и для газофазных или твердых оксидов элементов, имеющих меньшее, чем алюминий, сродство к кислороду. Так же, как и возгонка хлором, использование

субхлорида алюминия в ходе окислительно-восстановительных реакций обладает определенной селективностью.

Рассмотрим воздействие субхлорида алюминия на кианит (Al_2SiO_5) – минерал группы силлиманитов, используемых в настоящее время исключительно для производства огнеупорных композиций. На этот минерал, как указывалось в предыдущем разделе, практически не воздействует хлор даже в присутствии восстановителя.

Это связано с тем, что после вытравливания алюминия с поверхности макрочастицы хлором в присутствии углеродсодержащего восстановителя, остающаяся оболочка из оксида кремния препятствует проникновению газовых реагентов в глубь частицы и выходу продуктов реакции (AlCl_3 , CO_2) на ее поверхность. Для устранения этого препятствия и предлагается восстанавливать инертную к хлору оболочку оксида кремния до кремния газофазным субхлоридом алюминия (AlCl) в ходе следующей реакции:

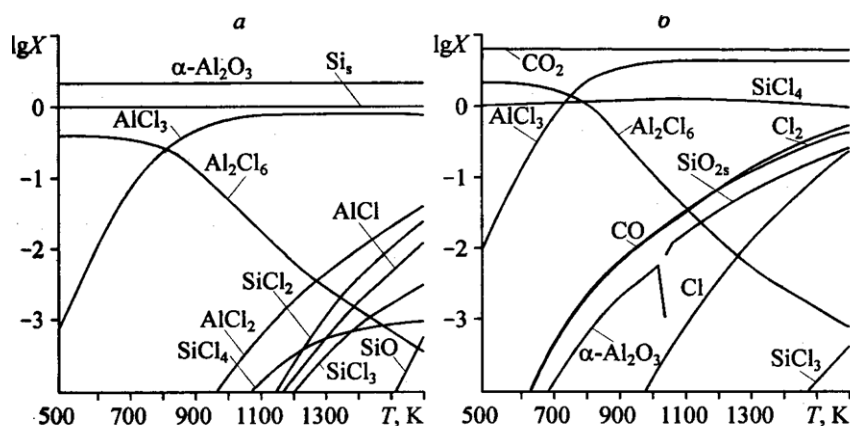
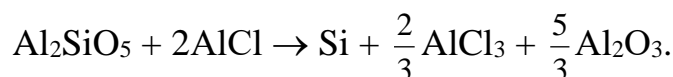
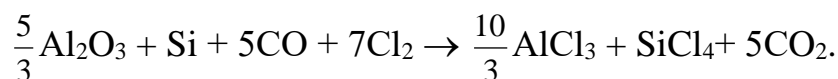


Рис. 5.8. Равновесный состав продуктов реакций в исходной смеси:

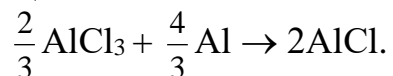
$a - \text{Al}_2\text{SiO}_{5s} + 2\text{AlCl}$; $b - \frac{5}{3}\text{Al}_2\text{O}_{3s} + \text{Si}_s + 5\text{CO} + 7\text{Cl}_2$. Индекс s относится к твердой фазе.

X – мольная концентрация. $P = 0,1$ МПа

На рис. 5.8а представлены результаты термодинамического расчета равновесного состава продуктов реакции исходной смеси $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2\text{AlCl}$. Видно, что уравнение применимо в широком диапазоне температур. Твердые продукты реакции, остающиеся на поверхности макрочастицы, на следующем полуцикле подвергаются травлению хлором в присутствии CO и переходят в газовую фазу в результате реакции (рис. 5.8б)



Цикл по восстановителю замыкается реакцией



Таким образом, в циклическом восстановительно-окислительном процессе при температуре 1000–1200°C происходит эффективное поверхностное травление кианита. (В отсутствие СО в газовую фазу селективно переводится только кремний.) При полном последующем восстановлении хлоридов алюминия и кремния цикл по хлору и субхлориду алюминия замыкается.

Для описанного выше процесса требуется электрическая энергия на возврат субхлорида алюминия в цикл. Количество этой энергии имеет принципиальное значение для промышленной реализации предлагаемого метода. Ведь в нем, в отличие от традиционного дешевого углерода, используется сильный, но дорогой восстановитель – субхлорид алюминия, полученный с затратами электрической энергии. Его преимущество по сравнению с традиционно используемым в металлургии алюминием в том, что не возникает проблем с дозированной подачей, смешением и удалением избыточного восстановителя.

Эксперимент по субхлоридной возгонке проводился в трубчатой печи при температуре 1000–1200°C с порошком кианитового концентрата крупностью –0,074 мм следующего состава, масс. %: SiO_2 – 38,79, TiO_2 – 0,69, Al_2O_3 – 59,64, FeO – 0,44, MnO – 0,10, CaO – 0,02, K_2O – 0,05, P_2O_5 – 0,01. Когда в качестве хлорирующего агента использовался только четыреххлористый углерод, эксперимент показал незначительную убыль массы навески, масс. %: 30 мин – 2,7, 60 мин – 3,5, 90 мин – 4,2. Для травления образовавшейся пассивирующей пленки на поверхности макрочастиц кианита над уже прохлорированной навеской продувалась газовая смесь из гелия и субхлорида алюминия (AlCl_x , $x < 3$). Время выдержки навески в парах субхлорида алюминия – 90 мин. Частицы кианита приобретали черный цвет. Наличие кремния на поверхности подтверждают данные рентгенофазового анализа. После этого навеска вновь хлорировалась в парах CCl_4 в течение часа. Убыль массы составила 30 масс. %. Повторная выдержка концентрата в парах монохлорида алюминия позволила отогнать затем в газовую фазу еще 30 % его массы. При такой производительности необходимо восемь восстановительно-окислительных циклов, что по суммарному времени сопоставимо со временем хлорирования каолинита. Последний, после удаления связанной воды и разрушения кристаллической структуры при прокаливании выше 900°C распадается на кремнезем и активный к хлорированию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Число циклов травления кианита и их продолжительность на практике можно сократить повышением содержания AlCl в AlCl_x .

Минералы группы силлиманита – не единственный потенциальный объект для применения субхлоридной возгонки. Миллионы тонн

энергетических зол, вырабатываемых ежегодно только в России, содержат значительное количество не только железа, алюминия и титана, но и других ценных компонентов. Вместе с тем, в структуре зол наблюдается значительное количество муллита и стеклофазы, образовавшихся при высокотемпературном сжигании угля. Из-за этого извлечение полезных компонентов по известной схеме хлоридовозгонки затруднено. Выходом из положения может стать применение изложенной выше субхлоридной возгонки.

ГЛАВА 6. 3D–ТЕХНОЛОГИИ

Аддитивные технологии (АТ) используются для формирования детали при помощи наращивания материала, а не удаления его из заготовки. Примеры – селективное лазерное плавление, газопламенное напыление, формообразование распылением. Использование аддитивных технологий позволяет изготавливать детали с характеристиками, недоступными для других методов обработки (например, с криволинейными отверстиями или внутренними пустотами). В настоящее время АТ применяют практически во всех отраслях промышленности. Ключевые сферы – бытовая электроника (21,8 %), автомобилестроение (18,6 %), медицина, в том числе стоматология (16,4 %).

Аддитивные технологии уже используются в серийном производстве. Например, для изготовления силуминовых гильз цилиндров для двигателей автомобилей Mercedes. Отказ от производства цельнометаллического листа в пользу спекания порошковой массы при формировании каркасов ряда моделей Boeing позволил компании перейти на принципиально новый уровень конкурентоспособности.

По мнению Тимоти Хорн и Ола Харриссон, «аэрокосмическая отрасль начинает использовать аддитивные технологии все активнее. Прежде всего потому, что они позволяют кардинально уменьшить отношение массы материала, необходимой для выпуска детали, к массе конечной детали, «полетевшей» на самолете. Для большинства деталей, изготавливаемых традиционным способом, оно может достигать 20:1. При использовании аддитивных технологий этот показатель стремится к единице» [19].

АТ включает три внушительных сегмента: первый – материалы (порошки, полимеры, композиты), второй – 3D-принтеры, использующие различные технологии (селективное лазерное спекание, экструзию, ламинирование), третий – инжиниринг (3D-моделирование, прототипирование и т. д.). Мировой рынок аддитивных технологий, по данным Wohlers Associates, с 2010 г. по 2012 г. прирастал в среднем на 27,4 %, в итоге его объем достиг 2,35 млрд долларов (40 % – оборудование и материалы, 60 % – оказание сервисных услуг). Основным потребителем – США (там установлено 38 % всех АТ-систем), далее с почти четырехкратным отставанием идут Япония и Германия. Доля России в 2012 г. составляла всего 1,4 %.

Перспективы создания предприятий в сфере аддитивных технологий в Свердловской области обусловлены рядом факторов.

1. Наличие крупного рынка сбыта. Объем машиностроительной отрасли (она является первоочередным получателем аддитивных технологий) значительна: доля горнометаллургической отрасли в объеме обрабатывающей промышленности Свердловской области почти 60 %.

2. Наличие инфраструктуры. В Свердловской области создан Центр высоких технологий машиностроения, планируется формирование регионального инжинирингового центра «Лазерные и аддитивные технологии» (инициаторы – правительство региона, УрФУ, Завод им. Калинина и ОКБ «Новатор», предполагается, что партнером по лазерным технологиям станет IPG Photonics). Также к инфраструктурным проектам без сомнения можно отнести создание особой экономической зоны «Титановая долина» и технопарка «Университетский» (получил федеральное финансирование в 2013 г.).

3. Наличие предприятий, способных производить порошки монометаллов и сплавов: Кировградский завод твердых сплавов – твердосплавные, АО «Уралэлектромедь» – медные, «ВСМПО–Ависма» – титановые. На площадке «Титановой долины» компания «Квант» планирует реализовать проект по созданию производства металлических порошков (преимущественно из сплавов титана) и изделий из них методом аддитивных технологий.

4. Научно-технический задел. УрО РАН, отраслевые НИИ, Уральский федеральный университет занимаются НИОКР в сфере аддитивных технологий, материалов, математического и компьютерного моделирования.

УрФУ и УрО РАН в области материалов ведут фундаментальные исследования по 12 направлениям, прикладные – по девяти. Роль ведущего научного центра здесь исполняет Институт металлургии УрО РАН, который получил уже 21 патент.

Судя по темам научных исследований, запросам промышленников и существующей инфраструктуре, наибольшими перспективами для внедрения в Свердловской области обладает метод лазерного спекания порошков.

Средняя стоимость системы аддитивного производства по итогам 2012 г. установилась на уровне 74,3 тыс. долларов. Десять лет назад она находилась в районе 120 тыс. долларов. Порошки для аддитивных машин имеют высокую стоимость. Килограмм состава стоит на российском рынке от 60 до 700 евро, килограмм порошка чистого титана в среднем в России стоит 500 – 550 евро, килограмм титановой губки – около 10 долларов. В России их почти не производят.

Таким образом, путь аддитивных технологий в сферу индустриального производства будет трудным.

6.1. ТЕХНОЛОГИИ ЛАЗЕРНОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Кратко описать принцип работы установки для аддитивного производства с помощью лазерного излучения (рис. 6.1) можно следующим образом [20]. Устройство для нанесения и выравнивания слоя порошка снимает слой порошка с питателя и равномерным слоем распределяет его по поверхности подложки.

После чего лазерный луч сканирует поверхность данного слоя порошка и путем оплавления или спекания формирует изделие. По окончании сканирования порошкового слоя платформа с изготавливаемым изделием опускается на толщину наносимого слоя, а платформа с порошком поднимается, и процесс нанесения слоя порошка и сканирования повторяется. После завершения процесса платформа с изделием поднимается и очищается от неиспользованного порошка.

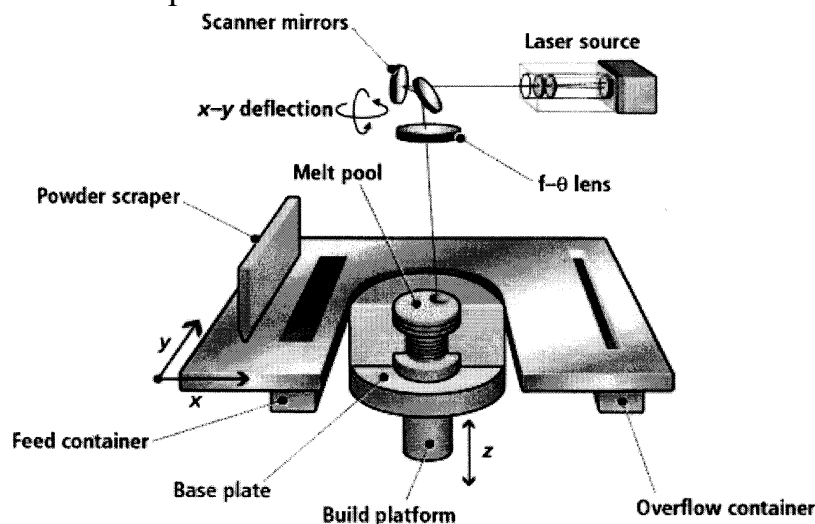


Рис. 6.1. Схема лазерной 3-D установки

Одной из основных частей в установках аддитивного производства является лазерная система, в которой используются CO_2 , Nd: YAG, иттербий волоконный или дисковый лазеры. Установлено, что использование лазеров с длиной волны 1–1,1 мкм для нагрева металлов и карбидов предпочтительно, поскольку они на 25–65 % лучше поглощают генерируемое лазером излучение. В то же время использование CO_2 -лазера с длиной волны 10,64 мкм лучше подходит для таких материалов, как полимеры и оксидная керамика. Характеристики используемых лазерных систем лежат в таких пределах: мощность лазера – 50–500 Вт, скорость сканирования до 2 м/с, скорость позиционирования до 7 м/с, диаметр фокусированного пятна – 35–400 мкм.

Помимо лазера как источник нагрева порошка может быть использован электронно-лучевой нагрев. Этот вариант фирма Arcam предложила и реализовала в своих установках в 1997 г. Установка с электронно-лучевой пушкой характеризуется отсутствием подвижных частей, так как электронный луч фокусируется и направляется с помощью магнитного поля и дефлекторов, а создание в камере вакуума положительно сказывается на качестве изделий.

Одним из важных условий при аддитивном производстве является создание защитной среды предотвращающей окисление порошка. Для выполнения этого условия используют аргон или азот. Однако применение азота как защитного газа ограничено, что связано с возможностью образования

нитридов (например, AlN, TiN), которые приводят к понижению пластичности материала.

6.2. СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ СПЕКАНИЕ (SLS)

Твердофазное селективное лазерное спекание не получило широкого распространения, поскольку для более полного протекания объемной и поверхностной диффузии, вязкого течения и других процессов, имеющих место при спекании порошка, требуется относительно длительная выдержка под лазерным излучением. Это приводит к длительной работе лазера и малой производительности процесса, что делает этот процесс экономически не целесообразным.

6.3. ПРЯМОЕ ЛАЗЕРНОЕ СПЕКАНИЕ МЕТАЛЛОВ (DMLS)

Процесс прямого лазерного спекания металлов отличается тем, что используются сплавы или соединения с низкой температурой плавления, а также отсутствует такая технологическая операция, как пропитка. У истоков разработки технологии стояла немецкая компания EOS GmbH, которая в 1995 г. создала коммерческую установку для прямого лазерного спекания порошковой системы сталь-никелевая бронза. Получение различных изделий методом DMLS основано на затекании образовавшегося расплава-связки в пустоты между частицами под действием капиллярных сил. При этом для успешного выполнения процесса в порошковую смесь добавляют соединения с фосфором, которые снижают поверхностное натяжение, вязкость и степень окисления расплава, тем самым улучшая смачиваемость. Порошок, используемый в качестве связки, обычно имеет меньший размер, чем порошок основы, поскольку это позволяет увеличить насыпную плотность порошковой смеси и ускорить процесс образования расплава.

6.4. СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ (SLM)

Дальнейшее усовершенствование установок для аддитивного производства связано с появлением возможности использования более мощного лазера, меньшего диаметра фокусировочного пятна и нанесения более тонкого слоя порошка, что позволило использовать SLM для изготовления изделий из различных металлов и сплавов. Обычно полученные этим методом изделия имеют пористость 0–3 %.

Большую роль в процессе изготовления изделий играет смачиваемость, поверхностное натяжение и вязкость расплава. Одним из факторов, сдерживающих использование различных металлов и сплавов для SLM, является эффект «образования шариков» или сфероидизация, которая

проявляется в виде формирования лежащих отдельно друг от друга капель, а не сплошной дорожки расплава. Причиной этого является поверхностное натяжение, под действием которого расплав стремится уменьшить свободную поверхностную энергию путем образования формы с минимальной площадью поверхности, т. е. шара. При этом в полоске расплава наблюдается эффект Марангони, который проявляется в виде конвективных потоков из-за градиента поверхностного натяжения как функции от температуры, и если конвективные потоки достаточно сильны, то полоска расплава разделяется на отдельные капли (рис. 6.2). Кроме того, капля расплава под действием поверхностного натяжения затягивает в себя близлежащие частицы порошка, что приводит к образованию ямки вокруг капли и, в конечном счете, к увеличению пористости.

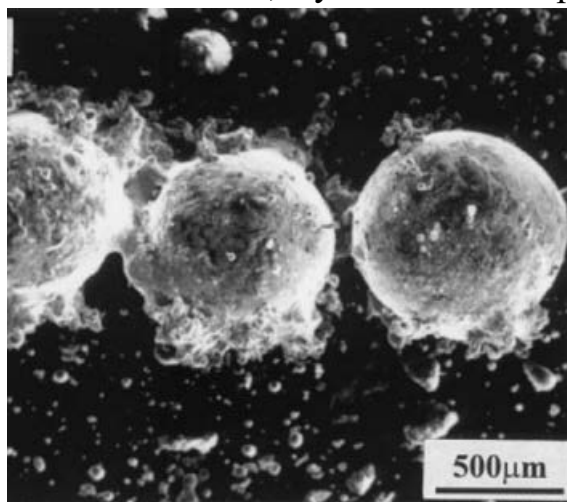


Рис. 6.2. Сфероидизация стали М3/2 при неоптимальных режимах SLM

Эффекту сфероидизации также способствует наличие кислорода, который растворяясь в металле, повышает вязкость расплава, что приводит к ухудшению растекания и смачиваемости расплавом ниже лежащего слоя. По выше перечисленным причинам не удастся получить изделия из таких металлов, как олово, медь, цинк, свинец.

6.5. ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ПЛАВКА (ЭЛП)

В технологии «сложения» весь процесс состоит в основном из трех операций: получение гранул, формовка детали в установке методом электронно-лучевой послойной плавки и финишная обработка детали. При этом на рис. 6.3 показан процесс получения гранул из расплава губки и легирующих элементов, который является наиболее экономичным, несмотря на существование других способов.

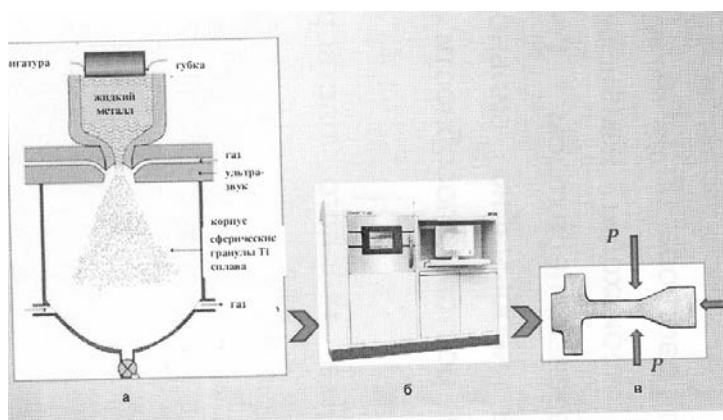


Рис. 6.3. Технология получения деталей сложной формы «сложением» КИМ 85–90 %:
 а – получение гранул из титановых сплавов; б – установка по формовке детали методом ЭЛП (EOSINTM280); в – ГИП готовой детали

Полученные гранулы насыпают в установку электронно-лучевой плавки (рис. 6.4) послойно толщиной, соизмеримой нескольким диаметрам одной гранулы. Электронный луч, сканирующий по программе, ранее созданной по модели детали, сплавляет первый слой гранул, соответствующий контуру будущей детали. Затем в рабочую зону поступает новая порция гранул, которые равномерно распределяются над расплавленным слоем также толщиной в несколько диаметров гранул, и процесс повторяется до тех пор, пока не будет получена окончательная форма детали. Все изготовленные таким способом детали обязательно подвергают горячей газостатической обработке. На рис. 6.5 показаны некоторые детали авиационного и медицинского назначения, полученные в установке электронно-лучевой плавки. Проведенные работы показывают технические возможности существующих установок по изготовлению деталей сложной формы за 30–40 ч непрерывной работы без участия человека.

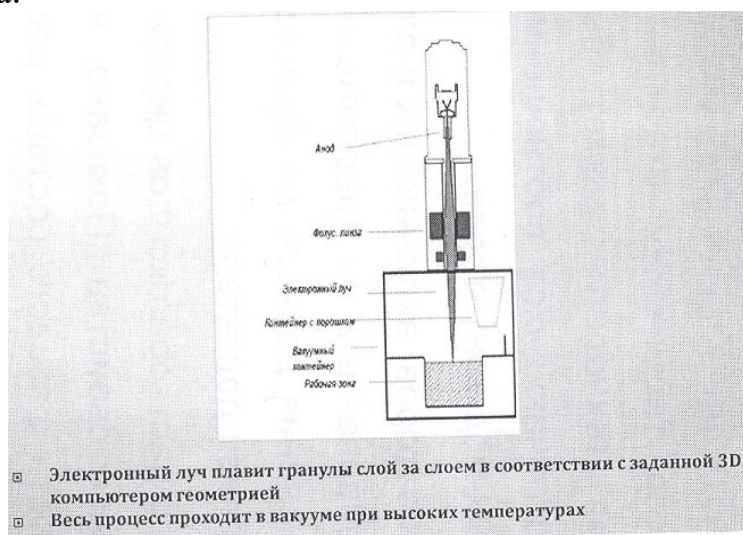


Рис. 6.4. Получение деталей электронно-лучевой плавкой

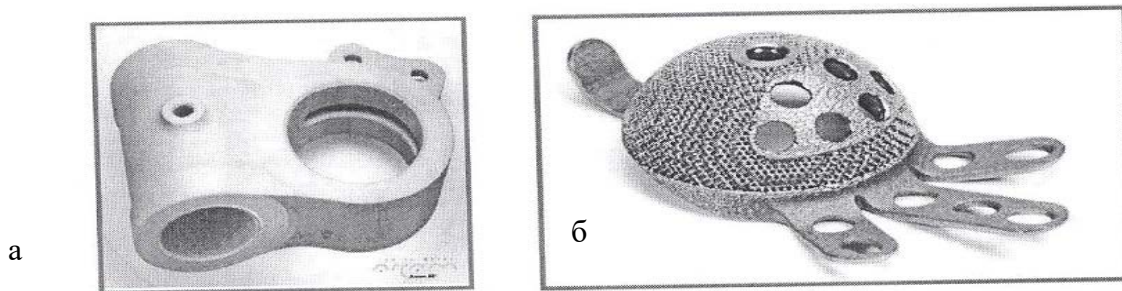


Рис. 6.5. Детали из титановых сплавов, полученные методом «сложения» (ЭЛП):
а – элемент шасси; *б* – коленная чашечка

Задачей металлургов в процессе послойного наплавления является запрограммированное расположение в объеме детали гранул нужного состава с нужной структурой, чтобы повысить надёжность и работоспособность детали.

6.6. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Компания Globatek.3D является поставщиком металлических порошков, разработанных специально для применения в технологиях селективного лазерного сплавления (SLM), прямого лазерного наплавления металла (Laser Metal Deposition), сплавления электронно-лучевой пушкой (Electron Beam Melting). Производитель порошков – компания LPW, которая гарантирует их высокое качество и соответствие заявленных характеристик высоким требованиям заказчиков.

Globatek.3D предлагает широкий спектр металлических порошков из алюминиевых (Al), кобальтовых (Co), никелевых (Ni), титановых (Ti), вольфрамовых (W) сплавов и множества видов сталей (Fe). Для селективного лазерного сплавления (SLM) и сплавления электронно-лучевой пушкой (Electron Beam Melting) рекомендуются к применению порошки, изготовленные с помощью газовой или плазменной атомизации (процесс распыления расплавленного металла быстро перемещающимся потоком инертного газа). Для процесса прямого лазерного наплавления металла рекомендуются к применению порошки, полученные с помощью центробежной, газовой или плазменной атомизации.

Порошки оптимизированы для использования в 3D-машинах всех известных производителей: EOS, Concept Laser, Phoenix, Renishaw, SLM Solutions, Realizer, Optomec, DM3D, Trumpf и др.

Технические особенности металлических порошков

Все металлические порошки поставляются вместе с соответствующим сертификатом качества, в котором представлены результаты измерения

химического состава и характеристики частиц. Химический анализ проводится в независимых лабораториях, сертифицированных по ИСО 17025. Характеризация порошков основывается на следующих испытаниях: определение сыпучести с помощью прибора Холла, измерение угла естественного откоса, насыпного объема утряски, насыпной плотности, исследование морфологии с помощью электронного сканирующего микроскопа (SEM) и пористости с помощью SEM или оптической микроскопии, определение размера частиц лазерной дифракцией, ситовый (гранулометрический) анализ и определение влажности с помощью термогравитометрии.

Металлические порошки поставляются в специальных прочных влагостойких контейнерах из полиэтилена высокой плотности. Порошки для селективного лазерного сплавления (SLM) и прямого лазерного наплавления металла (Laser Metal Deposition) поставляются вместе с силикагелевым осушителем. Титановые порошки упаковываются в контейнеры с аргоновой атмосферой, все остальные порошки поставляются в тару с обычной атмосферой.

6.7. ИЗДЕЛИЯ 3D-ТЕХНОЛОГИЙ

Китайская компания Qingdao Unique Products Develop Co Ltd представила самый большой в мире 3D-принтер [21] на международной выставке-конференции по 3D-печати, проходившей 18–21 июня в городе Циндао (рис. 6.6).



Рис. 6.6. Строительный принтер Qingdao Unique

3D-принтер, предназначенный для строительства зданий с рабочим объемом 12x12x12 м, использует технологию FDM. Машина весит более 120 тонн, а для ее сборки пришлось привлечь подъемные краны.

По словам Ванг Хонг, основательницы и исполнительного директора Qingdao Unique Products, разработка нового устройства заняла около полугода. Сейчас строительный принтер Qingdao Unique располагается на территории местного промышленного парка, где он открыт для всеобщего доступа.

Первая серьезная практическая задача, которую разработчики поставили перед новым 3D-принтером – это постройка семиметровой копии исторического памятника «Храм неба» (рис. 6.7). Если у специалистов Qingdao Unique все получится, это будет самый большой 3D-печатный объект в мире. Довольно необычно, что при выполнении этого задания китайские строители собираются использовать пластик, наполненный графеном – легкий, прочный, экологичный и устойчивый к коррозии материал. По мнению специалистов Qingdao Unique, армирование постройки таким материалом повысит ее прочность в три раза. Всего же, для печати Храма неба площадью 100 м² потребуется около 8 тонн усиленного графеном пластика и 12 тонн бетона.

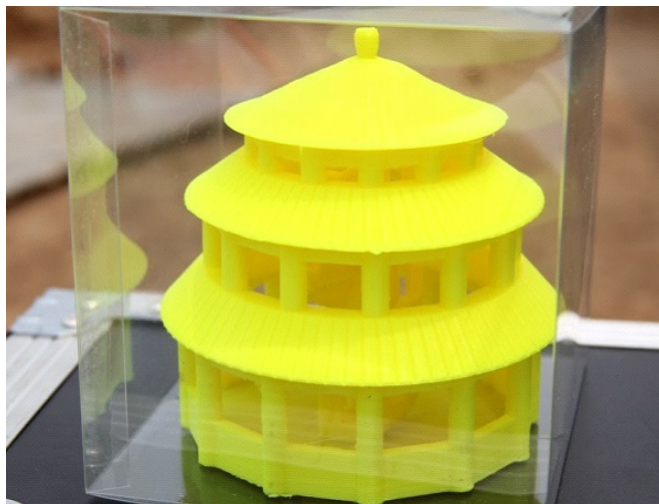


Рис. 6.7. Памятник «Храм неба»

6.8. РАЗВИТИЕ 3D-ТЕХНОЛОГИЙ НА УРАЛЕ

Проводником развития аддитивных технологий в регионе является Региональный инжиниринговый центр (РИЦ) Уральского федерального университета (УрФУ). Вместе с ОАО «РИЦ», учрежденным с участием Правительства Свердловской области, ряда крупных машиностроительных предприятий региона и УрФУ, он осуществляет крупный проект федерального масштаба.

Проект предусматривает обучение действующих и будущих инженеров, разработку специальных стандартов и методик, создание отечественного оборудования–установки для производства металлических порошков

и промышленной машины (3D-принтера) для их селективного лазерного сплавления.

Кроме того, РИЦ УрФУ разрабатывает установку получения методом газового распыления из отечественного сырья порошковых материалов для аддитивного производства, промышленную машину для аддитивного производства изделий из отечественных порошковых материалов, нестандартное оборудование для аддитивного производства под конкретные задачи промышленных предприятий.

Комплекс современного оборудования, которым располагает РИЦ в настоящее время, включает:

- аддитивные машины компании EOS (Германия); оборудование для изготовления прототипов 3D systems и Stratasys;
- оборудование для вакуумного литья полиуретанов MK technology.

Медицина – одна из самых перспективных сфер применения прорывных аддитивных технологий (АТ), которые по общему признанию, способны кардинально изменить ситуацию в этой отрасли. Уже сегодня с помощью АТ врачи и инженеры могут создать предоперационные модели, подобрать и изготовить индивидуальные экзо- и эндопротезы, имплантаты, а также индивидуальный операционный инструмент.

Кроме того, современные технологии параметрического моделирования позволяют по данным компьютерной томографии создать цифровую анатомическую модель частей человеческого тела, а потом вырастить их на 3D-принтере. Эту возможность используют специалисты в области нейрохирургии, челюстно-лицевой, пластической, спинной и ортопедической хирургии и отоларингологии.

Аддитивное производство для медицины – одно из приоритетных направлений деятельности Регионального инжинирингового центра (РИЦ) Уральского федерального университета (УрФУ).

В настоящее время РИЦ УрФУ и его партнеры формируют целый комплекс научно-технологических проектов, связанных с использованием АТ для медицины. В частности, в рамках проекта «Остеоинтеграция» разрабатывается технология изготовления биосовместимых имплантатов с высокой степенью и скоростью приживаемости.

Примененные в травматологии и ортопедии, эти биомеханические конструкции заменят импортные имплантаты и позволят повысить уровень реабилитации инвалидов.

Партнерами УрФУ выступают инжиниринговое предприятие «Сенсор», РНЦ «Восстановительная травматология и ортопедия им. академика Г. А. Илизарова» (г. Курган), Тюменская медицинская академия и Уральский НИИ травматологии и ортопедии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гармата В. А. и др. Металлургия титана. М.: Metallurgy, 1968. 643 с.
2. Тарасов А. В. Metallurgy титана. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 328 с.
3. Парфенов О. Г., Паршаков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана. Новосибирск: Изд-во СибО РАН, 2008. 279 с.
4. Montgomery J. S. Low-cost titanium armors for combat vehicles// Journal of materials science. 1997. V.49, N.5. P. 45.
5. Беляев А. И., Грейвер Н. С. Основы металлургии, т.III. Легкие металлы. М.: Metallurgizdat, 1963. 248 с.
6. Мировой рынок двуокиси титана. <http://www.titanium-chemical.com/world-market-of-titanium-dioxide/> Map 21, 2009
7. Дрохина Л. Н. и др. Легкие цветные металлы и сплавы: Справочник. М.: ЦНИИЭИцветмет, 1999. 416 с.
8. Бейбеков М. К., Попов В. Д., Чепрасов И. М. Производство четыреххлористого титана. М.: Metallurgy, 1987. 128 с.
9. Лучинский Г. П. Четыреххлористый титан. М.: Химия, 1971. 472 с.
10. Мальшин В. М. и др. Metallurgy титана. М.: Metallurgy, 1991. 207 с.
11. Бейбеков М. К., Попов В. Д., Чепрасов И. М. Магнетермическое производство губчатого титана. М.: Metallurgy, 1984. 96 с.
12. Корнилов И. И. Титан. М.: Наука, 1975. 307 с.
13. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972. 424 с.
14. Баймаков Ю. В., Ветюков М. М. Электролиз расплавленных солей М.: Metallurgy, 1966. 263 с.
15. Парфенов А. Г. И др. Субхлоридная алюминотермическая экстракция титана из его хлоридов// Химическая технология, 2007. № 8. С. 361–365.
16. Зайков Ю. П., Шуров Н. И., Суздальцев А. В. Высокоотемпературная электрохимия кальция. Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2013. 200 с.
17. Родякин В. В. Metallurgy кальция. М.: Metallurgy, 1956. 51 с.
18. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.
19. Ермак С. Напечатай мне 3D-барашка [Электронный ресурс]. М.: Справочно-информационный интернет-портал Эксперт-онлайн, 2014 – режим доступа: <http://expert.ru> – Загл. с экрана.
20. Технологии лазерного аддитивного производств[а металлических изделий [Электронный ресурс]. М.: Справочно-информационный интернет-портал, 2014 – режим доступа: <http://geektimes.ru> – Загл. с экрана.
21. Китайцы представили огромный 3D-принтер и собираются напечатать самый большой в мире 3D-объект [Электронный ресурс]. М.: Справочно-информационный интернет-портал 3dwiki, 2014 – режим доступа: <http://3dwiki.ru> – Загл. с экрана.

Учебное издание

**Лебедев Владимир Александрович
Рогожников Денис Александрович**

МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

Учебное пособие

Редактор, корректор *Е. А. Березовская*
Верстка *Д. А. Рогожникова*

Подписано в печать 21.12.2015. Формат 60X84/16
Бумага писчая. Ризография. Усл.печ. л. 11.6
Тираж 100 экз. Заказ

Издательство УМЦ УПИ
620078, Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф.2

Отпечатано в типографии
Ризография НИЧ УрФУ
620002, Екатеринбург, Мира, 19